

ECETSAV HIDROKONVERZIÓJA HORDOZÓS FÉM-, ILLETVE INDIUMMAL MÓDOSÍTOTT FÉMKATALIZÁTOROKON

Ph.D. értekezés

Harnos Szabolcs

Témavezető: Dr. Onyestyák György

Környezettudományi Doktori Iskola
Szegedi Tudományegyetem

Magyar Tudományos Akadémia
Természettudományi Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Környezetkémiai Csoport

2014

Budapest

Tartalom

Tartalom	1
1. BEVEZETÉS	3
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
2.1 Az energiafelhasználás rövid története.....	5
2.2 A biomassa átalakításának főbb irányai	6
2.2.1 Élelemforrások felhasználása alapanyagként energiahordozók és vegyi termékek előállításához	6
2.2.2 Élelmiszerként fel nem használható nyersanyagok átalakítása	7
2.3 Biomassa eredetű karbonsavak és alkohollá alakításuk	10
2.4 A kétfémes katalizátorok jellemzői.....	12
2.5 Az indium és alkalmazási lehetőségei.....	13
2.6 Katalizátorok az ecetsav hidrokonzverziójára	15
3. CÉLKITŰZÉSEK	19
4. ANYAG ÉS MÓDSZER.....	20
4.1. Alkalmazott anyagok.....	20
4.2. Katalizátorok előállítása	20
4.2.1. Zeolit alapú katalizátorok	20
4.2.2. Katalizátorok γ -Al ₂ O ₃ hordozón	21
4.2.3. Katalizátorok CAB-O-SIL /SiO ₂ (I)/ hordozón.....	21
4.2.4. Katalizátorok SBA-15 /SiO ₂ (II)/ hordozón.....	22
4.2.5. Indiummal módosított katalizátorok	22
4.2.6. A katalizátorok aktiválása	22
4.3. Kísérleti módszerek.....	23
4.3.1. Atomadszorpció (AAS) spektrofotometria	23
4.3.2. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrofotometria (ICP-AES)	23
4.3.3. Nitrogén adszorpció (BET)	23
4.3.4. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)	24
4.3.5. Hőmérséklet-programozott redukció (H ₂ -TPR)	24
4.3.6. Magas hőmérsékletű röntgen pordiffrakció (HT-XRD).....	24
4.3.7. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	25
4.3.8. Katalitikus mérések átáramlásos csőreaktorban.....	25

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	27
5.1 A zeolit alapú egy-, illetve kétfémes katalizátorokon kapott eredmények.....	28
5.1.1 A zeolit alapú katalizátorok kémiai és szerkezeti jellemzői.....	28
5.1.2 Az egy-, illetve kétfémes zeolit minták szerkezeti változásai és az aktív fémfázis kialakulása	29
5.1.3 A zeolitok savassága	38
5.1.4 Az ecetsav hidrokonzverziója Cu és CuIn tartalmú, zeolit alapú katalizátorokon ...	39
5.1.5 Az ecetsav hidrokonzverziója Ni-, illetve a NiIn tartalmú zeolit katalizátorokon....	44
5.2 Az Al ₂ O ₃ és a SiO ₂ (CAB-O-SIL, SBA-15) hordozós katalizátorokon kapott eredmények	48
5.2.1 A katalizátorminták kémiai összetétele	48
5.2.2 A katalizátorminták morfológiája	48
5.2.3 Az aktív fémrészecskék kialakulásának nyomon követése magas hőmérsékletű röntgendiffrakciós vizsgálatokkal	53
5.2.4 Az Al ₂ O ₃ és a SiO ₂ hordozós minták H ₂ -TPR vizsgálata	56
5.2.5 Az réz-, illetve nikkeltartalmú Al ₂ O ₃ és a SiO ₂ hordozós katalizátorokon adszorbeált piridin FT-IR spektroszkópiai vizsgálata.....	58
5.2.6 Az egyfémes, illetve a kétfémes Al ₂ O ₃ hordozós minták katalitikus vizsgálata.....	59
5.2.7 Etil-acetát képződés és átalakulás Cu/Al ₂ O ₃ , In/Al ₂ O ₃ és a CuIn/Al ₂ O ₃ katalizátoron	64
5.2.8 A Ni/SiO ₂ (I-II) és a NiIn/SiO ₂ (I-II) hordozós katalizátorok vizsgálata.....	71
5.3 Arrhenius paraméterek meghatározása különféle katalizátorokon	75
5.4 Az ecetsav hidrokonzverziójának lehetséges reakciólépései	76
6. ÖSSZEFOGLALÁS	79
7. SUMMARY	84
8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	89
9. IRODALOMJEGYZÉK.....	90

1. BEVEZETÉS

A jelen és a jövő legnagyobb kihívása az emberiség növekvő energia- és nyersanyagszükségletének kielégítése. Az energiaigényt napjainkban leginkább fosszilis energiaforrásokból (kőszén, kőolaj, földgáz) fedezik. Az energia a működő gazdaság mozgatórugója. Az emberiség történelme során mindig is a természet által nyújtott javakat használta fel szükségletei kielégítésére. A biomassa egészen az ipari forradalomig volt meghatározó nyersanyagforrás, azonban a termelés ugrásszerű megnövekedése, a gazdaság felélénkülése és a gépipar fejlődése miatt a fosszilis energiahordozók vették át a vezető szerepet. Ez többek között annak köszönhető, hogy viszonylag egyenletes eloszlásban megtalálhatóak, könnyen szállíthatóak, nagy az energiasűrűségük és könnyen átalakíthatók. A belső égésű motorok térhódítása miatt feldolgozásukra, kezelésükre hatalmas ipari rendszerek (petrolkémia) épültek és az alkalmazott számos nagyszerű technológia mára kiforrottnak számít. Napjainkra azonban világossá vált, hogy az emberiség, az évmilliók során felhalmozódott fosszilis nyersanyag készleteket alig néhány évszázad alatt feléli. A források kimerülőben vannak, vagy olyan környezetben találhatók, hogy a kitermelésük gazdaságtalanná vagy egyszerűen lehetetlenné válik. Emellett, az évtizedek során fény derült számos közvetett vagy közvetlen környezetkárosító hatásukra (savas esők, üvegházhatás, fotokémiai szmog, stb.), ami mielőbbi beavatkozást és megoldást sürget. Mindezek miatt egyre szükségsebbé válik, hogy egyéb alternatív források bevonásával állítsunk elő vegyipari alapanyagokat vagy motorhajtó anyagokat, hogy csökkenteni tudjuk függésünket a fosszilis energiaforrásoktól. Emiatt egyre több kutatás célja az alkalmas megújuló szénforrások megtalálása, valamint azokból az ipar számára hasznos nyersanyagok előállítás [1,2]. A legnagyobb mennyiségben rendelkezésünkre álló megújuló szénforrás a szén-dioxid és a biomassa. Utóbbi már ismert és alkalmazott eljárásokkal hasznos termékekké alakítható, azonban egyszerűbb és gazdaságosabb módszerek kifejlesztése elengedhetetlen a tömeges felhasználáshoz. Ésszerű, hogy a biomassa táplálékként nem használható részének átalakítását kell előtérbe helyezni. A legnagyobb hozzáadott értéket képviselő termékek a vegyipari alapanyagok és a folyékony üzemanyagok. Ilyen anyagok lehetnek a szerves hulladék termikus, kémiai vagy biológiai lebontásával előállított ún. platform vegyületek, melyek között fontosak a jellemzően 2-6 szénatomos karbonsavak [3]. Ezekből a karbonsavakból hidrogénezéssel, alkoholok, éterek vagy észterek állíthatók elő. Fontos

termék az alkohol, ami nemcsak vegyipari nyersanyagként, hanem bioüzemanyagként is hasznosítható.

A katalitikus hidrogénezés megoldást nyújt az oxigénben gazdag platform vegyületek felhasználhatóságának javítására [4]. Az, hogy az így kapott termék főtömegében gáz vagy folyékony halmazállapotú, az erősen függ a katalizátor szelektivitásától. A cseppfolyós termékek nagyobb értékűek.

Már a 60-as évek óta számos kutatás bizonyította a kétfémes katalizátorok előnyeit az egy fémet tartalmazókkal szemben. Megfigyelték, hogy a második fém alapvetően befolyásolja a katalizátorok stabilitását, aktivitását és szelektivitását [5]. A 30-as évek óta az Adkins-típusú réz-kromit katalizátorokat alkalmazzák zsíralkoholok előállítására zsírsav-észterekből [6,7,8,9,10]. A reakciót nagy (200-300 bar) nyomáson játszatják le. Az alkalmazott magas nyomás és a katalizátor krómtartalma gazdaságossági és környezetvédelmi kérdéseket vetett fel, amelyek új katalizátorok fejlesztésére ösztönözték a kutatókat.

A szakirodalom leginkább oxidhordozós (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3) nemesfémeket (Pt, Pd, Ru, stb.) említ, mint karbonsavakból alkohol előállítására alkalmas katalizátorokat [11]. Hidrodekarbonilező/dekarboxilező/hidrogenolizáló aktivitásuk miatt a céltermék alkohol mellett nagy mennyiségű gáznemű termék is keletkezik. Egy alkalmas második fém bevitele a katalizátorba, a szelektivitás megváltoztatásával a cseppfolyós termékek fokozottabb képződése irányába terelheti a reakciót – rövidszénláncú gáznemű alkánok helyett inkább cseppfolyós alkohol keletkezik. Számos cikk foglalkozik a rénium vagy a ruténium, illetve a szélesebb körben vizsgált ón, mint második fém hatásával [12,13], azonban alig szól közlemény az ónnal a periódusos rendszerben szomszédos indium katalitikus tulajdonságairól [14,15]. Munkánk során a legkorszerűbb elektronikai berendezések előállításához szinte nélkülözhetetlen, kulcsfontosságú indium előnyös tulajdonságait ismertük fel a heterogén katalízis területén is, elsősorban a karbonsavak alkoholokká történő szelektív redukálásában.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Az energiafelhasználás rövid története

A biomasszában rejlő energia kinyerése és felhasználása a tűz megismeréséhez és birtokba vételéhez köthető. Ez volt az első alkalom, hogy az ember energiahordozót használt. Valamivel később egy újabb energiaforrást fedezett fel és állított szolgálatába, mégpedig az állatok munkavégző képességét [16]. Nem sokkal később megtanulta a vízben, valamint a szélben rejlő energiát felhasználni. Utóbbi segítette hozzá ahhoz, hogy hajókkal a Föld távoli szegleteit is felfedezhesse. Az egyre bővülő ismeretek az energiaforrások felhasználása terén olyan gazdasági fejlődést eredményezett, amellyel párhuzamosan a termelés egyre nagyobb igényeket támasztott. Az ipari forradalmak, valamint a világháborúk új energiahordozók szolgálatba állítását tették szükségessé. A gőzgépek megjelenésével a szén vette át a vezető szerepet az addig használt megújuló forrásoktól (fa, szél, víz) [17]. Nem sokkal később a szénhidrogének (kőolaj, földgáz) kerültek előtérbe a belső égésű motorok megjelenésével. A benzin feltalálása forradalmasította a közlekedést és megindult a kőolaj alapú műanyaggyártás is. A fosszilis energiahordozók váltak az elsődleges energiaforrásokká, a megújulók fokozatosan a háttérbe szorultak.

A népesség hozzászokott a fosszilis energiahordozók által nyújtott könnyen elérhető és bőséges mennyiségben rendelkezésre álló energiához. A két olajválság a múlt században azonban már jelezte, hogy az addig biztosnak és kimeríthetetlennek hitt energiaforrásra támaszkodó világ jövője ingatag alapokon áll. Napjainkra világossá vált, hogy a fosszilis energiaforrások kimerülőben vannak. Új lelőhelyek felkutatása egyre nehezekebb, a kitermelés nehézségei komolyan megdrágítják a technológiát, ami áremelkedéshez vezet. Ezek a felismerések, valamint a rendkívül káros környezeti hatások, beleértve a klímaváltozást, arra készítetnek minket, hogy egyéb energiaforrás után nézzünk.

Kézenfekvő megoldást jelent, ha visszatérünk a kezdetekben használt megújuló forrásokhoz, mint a szél, a víz vagy a biomassza. Ezek közül az utóbbi az egyetlen megújuló szerves szénforrás, amelyik számottevő mértékben képes helyettesíteni a fosszilis energiahordozókat [18].

A biomassza átalakításának számos alternatívája ismert. A legegyszerűbb kezelési módja az elégetés, amikor is a növények által tárolt kémiai energiát hő formájában tudjuk hasznosítani. Ez az ősi eljárás azonban nem a leghatékonyabb módja a kémiai energia

felhasználásának. Ésszerűbb olyan technológiákat alkalmazni, amellyel a kémiai kötések jelentős részének megőrzése mellett, a biomassza építőelemeiből számunkra értékes vegyipari alapanyagokat vagy motorhajtóanyagokat tudunk előállítani.

2.2 A biomassza átalakításának főbb irányai

2.2.1 Élelemforrások felhasználása alapanyagként energiahordozók és vegyi termékek előállításához

A bioüzemanyagok és egyéb, biológiai eredetű vegyi anyagok eredet alapján aszerint csoportosíthatók, hogy az alapanyag, amelyet átalakítunk lehet-e élelemforrás vagy sem.

A cukor tartalmú növények terméseiből (cukorrépa, cukornád, kukorica, stb.) fermentációval alkoholokat, főként etanolt állítanak elő. Az így kapott bioüzemanyag a bioetanol.

Az triglicerid tartalmú növényi olajokból, illetve állati zsírokból előállítható bioüzemanyag egyik típusa a biodízel. [19] Ahhoz, hogy a hagyományos dízel üzemanyaghoz hasonló tulajdonságú anyagot kapjunk, kémiai átalakításukra van szükség. Ennek egyik lehetséges módja a trigliceridek egyértékű alkohollal (metanol, etanol) történő katalitikus átészterezése [20]. Az így kapott zsírsav-metilészter vagy zsírsav-etilészter a biodízel. Előállításuk savas vagy bázikus katalizátorok jelenlétében, homogén vagy heterogén katalitikus úton, alkoholfeleslegben lehetséges [21, 22, 23, [24].

A biogázolaj, vagy más néven „*zöld dízel*”, szintén trigliceridekből állítható elő, leginkább hidrogénező finomítás révén [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]. Katalitikus hidrogénező oxigénmentesítéssel (HDO) a nagy mennyiségű heteroatom, CO_x és víz formájában távolítható el. Ehhez a kőolaj finomítók számára nagy változatosságban rendelkezésre álló, jól bevált, ún. HDS (hydrodesulfurization) katalizátorok kiválóan alkalmazhatók, amelyek molibdén-szulfidot (MoS_2) és kisebb koncentrációban kobalt vagy nikkel promótort tartalmaznak γ -alumínium-oxid hordozón [32, 33, 34, 35, 36]. A növényolajok kéntartalma a nyersolajéhoz képest elenyésző, ezért az ipari HDS katalizátorok aktív, szulfidált formájának fenntartása végett szulfidáló ágens adagolása szükséges. Ezért az újabb kutatások olyan hordozós fém vagy fénoxid katalizátorok kifejlesztésére irányulnak, amelyek képesek kéntartalmú anyag betáplálása nélkül is a trigliceridek teljes átalakítására [37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44].

Az említett lehetőségek során a felhasznált, élelmiszerként is szóba jöhető nyersanyagok csak kis részét (mag, termés, stb.) képezik a biomassza teljes tömegének. Az előzőekben felsorolt ehető növényi részekből kinyerhető nyersanyagok emberi, illetve állati táplálékként való felhasználhatósága miatt megkérdőjeleződik, hogy értelmes-e az ipari célra történő felhasználásuk. Számos jogos kritika miatt egyre inkább az az elfogadott törekvés, hogy az emberi és állati élelemként nem hasznosítható, tömegében nagyságrendekkel nagyobb mennyiségben rendelkezésünkre álló, korszerűtlen nézetek szerint hulladéknak tekintett bioanyagot alakítsuk át hasznos kémiai anyagokká.

2.2.2 Élelmiszerként fel nem használható nyersanyagok átalakítása

Az élelmiszerként fel nem használható növényi részek és melléktermékek átalakítása alatt zömében a cellulóz tartalmú biomassza, vagyis a lignocellulóz átalakítását értjük. A feldolgozási technológiák mechanikai, kémiai, biokémiai és termokémiai eljárásokat, illetve ezek alkalmas kombinációit jelentik.

A lignocellulóz jellemzően 40-50 % cellulózból, 25-30 % hemicellulózból és 15-20 % ligninből épül fel. A cellulóz és a hemicellulóz 6 vagy 5 szénatomos cukormolekulákból felépülő, egyenes vagy elágazó láncú polimerekből áll. Kémiai lebontásukkal számos platformmolekulát (furfural, levulinsav, 5-hidroximetil-furfural, stb.) állíthatunk elő, amelyek vegyipari alapanyagok és lehetséges megújuló üzemanyagforrások [45, 46]. A lignin aromás szerkezetű polimer, emiatt a legnehezebben átalakítható része a lignocellulóznak. Leginkább elégetéssel nyerik ki a benne lévő energiát, de emellett elgázosítással szintézis gázzá alakítják, ami további lehetőségeket nyit meg a lignin kémiai energiájának hasznosítására. A lignin degradálásával nyerhető aromás vegyületek heterogén katalitikus átalakításával is próbálkoznak és leginkább rá jellemző modellvegyületek átalakítását tanulmányozzák kétfémes katalizátorokon [47, 48, 49].

Szerves anyagok anaerob fermentációja során képződő gáznemű termék a biogáz. Összetételét tekintve legnagyobb részét metán (48-65 %) és szén-dioxid (36-41 %) teszi ki, de emellett nitrogént (1-17 %) és kis mennyiségben oxigént és kénvegyületeket (<1 %) is tartalmaz. A lebontási folyamat elég bonyolult és különböző baktériumtörzsek szimbiotikus kapcsolatán keresztül zajlik. Az első lépés egy fermentációs folyamat, amely során a nagy molekulájú biopolimereket a hidrolizáló baktériumok kisebb molekulákká alakítják. Ezeket a kis molekulákat (monoszaharidok, aminosavak) az acidogenezis és acetogenezis során rövid szénláncú illékony zsírsavakká, szén-dioxiddá és hidrogénné bontják. Ezt a viszonylag gyors

első lépést követi a lassabb metanogenezis, mely során a metanogén baktériumok metánná és szén-dioxiddá, tehát biogázzá alakítják át a szerves savakat. A biogáz képződés szempontjából nagyon fontos, hogy az egyes lépéseknél a körülmények, mint a hőmérséklet, pH, szárazanyag tartalom, tápanyag (C:N és C:P arány) jól legyenek beállítva és biztosítva legyen az oxigénmentes környezet. Ezek közül az egyik legfontosabb befolyásoló paraméter a hőmérséklet, amely biztosítja az egyes baktériumtörzsek számára a megfelelő életkörülményeket.

A termokémiai átalakításának két fő útvonaláról beszélhetünk, amelyek segítségével hasznos termékeket állíthatók elő. Az egyik lehetőség az elgázosítás, mely során a szilárd anyagból gáznemű terméket kapunk. A másik lehetőség, hogy cseppfolyósítással folyadék halmazállapotúvá alakítjuk át a biomassza anyagot. Természetesen az elégetés is a termokémiai eljárások közé sorolható. Napjainkban több erőmű is működik, melyekben a mezőgazdasági arculattól függően különböző növényi részek elégetésével, zömmel elektromos áramot állítanak elő, amit azután betáplálnak a villamos energia hálózatba (ú.n. zöld áram). Azonban az égetésnek számos hátránya van. A biomassza ritkán alkalmas közvetlen, átalakítás nélküli elégetésre, hiszen az 50 % alatti nedvességtartalom elengedhetetlen feltétele a technológiának. Az esetek legnagyobb többségében egyéb kezelési lépések szükségesek, mint a szárítás, darabolás, őrlés stb., amelyek jelentősen rontják a folyamat gazdaságosságát [50].

A biomassza levegő vagy oxigén jelenlétében történő részleges elégetését nevezzük elgázosításnak, aminek eredményeképp az ún. termékgázt kapjuk. A termékgázt jellemzően szén-monoxid, szén-dioxid, víz, hidrogén, metán és egyéb könnyű szénhidrogének, valamint faszén, kátrány, hamu és különféle szervesetlen anyagok alkotják [51]. A szintézisgáztól éppen ezek az egyéb összetevők különböztetik meg. Ahhoz, hogy ebből a termékgázból üzemanyagot vagy kémiai alapanyagot tudjunk előállítani további kezelése szükséges. A cél az, hogy a szintézisgáz tulajdonságaihoz nagyon hasonló (szén-monoxid és hidrogén megfelelő mól arányú keveréke) összetételű, ún. bio-szintézisgázt állítsunk elő. A biomassza eredetű termékgáz C/H aránya 1-hez közeli, ami alkalmatlanná teszi direkt szénhidrogén előállítására [52]. Ezért a hidrogén mennyiségét növelni kell például víz-gáz reakció (WGS) segítségével vagy hidrogénben gazdag gáz bevezetésével. WGS reakció esetén víz beadagolásával a szén-monoxid nagy része hidrogénné és szén-dioxiddá alakul, így csökkentve a C/H arányát a megfelelő 0,25-ös arány alá. Ezek a megoldások már meglévő finomítói technológiák között minden gond nélkül alkalmazhatók [53]. Az egyéb szennyezőktől is megtisztított szintézisgázból ezután Fischer-Tropsch szintézissel

szénhidrogének széles spektrumát kaphatjuk, amelyek jó minőségű, ún. második generációs motorhajtóanyagok. Közvetett módon pedig metanol köztiterméken keresztül motorhajtóanyagok (MTG-Methanol To Gasoline) vagy olefinek (MTO-Methanol To Olefine) állíthatók elő [52]. Elgázosítással lényegében bármely szén és hidrogén tartalmú nyersanyag szintézisgázzá alakítható, azonban a biomassza esetén a szintézisgáz előállítása sokkal komplikáltabb az alapanyag sokszínűsége és összetettsége miatt. Ezen felül a biomassza nem áll egységesen rendelkezésünkre, alacsony az egységnyi térfogatra jutó energiasűrűsége a fosszilis energiahordozókéhoz képest és egyéb negatív tényezők közül következően a szállítási, a tisztítási és további kezelésekhez szükséges technológiai lépések jelentősen megdrágítják a technológiát. Az előbb említett hátrányok miatt egy német technológiában (bioliq[®]) a szétszórt forrásból származó nyersanyagot regionális pirolízis kemencékben folyékony köztitermékké alakítják. Ez a köztitermék a pirolízis termékeként képződő pirolízis olaj és a faszén szuszpenziója, amit már könnyebb és egyszerűbb szállítani, akár csővezetéken keresztül is, és ezt alakítják át nagy, központosított elgázosító kamrákban szintézisgázzá [52].

A cseppfolyósítás mérsékelt hőmérséklet tartományban (280-370 °C), magas nyomáson (10-25 MPa), katalizátor és hidrogén jelenlétében végbemenő reakció, amely segítségével a szilárd halmazállapotú, alacsony energiasűrűségű biomasszából hasznos folyadéktermékekhez juthatunk [54]. Cseppfolyósítás esetén nem szükséges a betáplálendő alapanyag előkezelése (szárítása). Ezen kedvező tulajdonsága miatt, hogy a biomassza magas víztartalma mellett működőképes a technológia, új, ígéretes kutatások indultak mikroalgák hidrotermális cseppfolyósítására is [55]. A kapott termék energiatartalma a fosszilis eredetű üzemanyagéval közel azonos [56]. Azonban közvetlenül ez sem használható motorhajtó anyagként, ezért további átalakítása szükséges, lehetőség szerint meglévő kőolaj finomítói technológiában, hogy jó minőségű üzemanyag keverőkomponensként alkalmazható legyen [57].

A pirolízis alatt magas hőmérsékleten (400-600 °C), levegőmentes környezetben, közel légköri nyomáson történő hőbontást értjük [56]. A folyamat során az állati vagy növényi eredetű alapanyagot [58, 59] alkotó makromolekulák, szilárd (faszén), gáznemű és folyékony termékekkel alakulnak át [60]. Ezt a folyadékot hívjuk pirolízis olajnak vagy más néven bio-olajnak. A felfűtési sebesség szerint két fő csoportba sorolhatjuk a pirolízis technológiákat. Ha az alig haladja meg az 5-7 °C/percet, lassú pirolízisről beszélünk. Ilyenkor a viszonylag hosszú tartózkodási idő főleg faszén és a gáznemű termékek keletkezésének kedvez. Mivel azonban sokkal értékesebb termék a pirolízis olaj, ezért leginkább a gyors pirolízis terjedt el, ahol a felfűtési sebesség meghaladhatja a 300 °C/percet [50, 61]. Az utóbbi

esetben fluidizációs reaktorok alkalmazásával biztosítható a folyamatok lejátszódásához szükséges gyors hőátadás, valamint a termékek hatékony elvezetése [50], így a reakció főként a folyadéktermékek keletkezésének irányába halad.

A bio-olajat, a makromolekulák depolimerizálódása révén létrejövő különböző méretű szerves és szervetlen anyagok alkotják. A szerves anyagban legnagyobb mennyiségben különféle szerves savak (hangyasav, ecetsav, propánsav, stb.), aldehidek (acetaldehid, furfural), észterek és egyéb fenolszármazékok fordulnak elő [50, 61, 62]. Fontos tulajdonsága, hogy magas az oxigén tartalma (35-40 %), ami miatt nem elegyedik fosszilis eredetű motorhajtóanyagokkal, illetve kisebb égéshője miatt keverőkomponensként történő alkalmazása előnytelen. Oxigéntartalmának csökkentése mindenképp szükséges, hogy hasznos vegyipari alapanyagot vagy motorhajtóanyagot tudjunk belőle előállítani [63, 64, 65, 66].

A biomassza feldolgozásában, legyen az bármilyen forrásból, a katalitikus eljárásoknak kiemelkedően fontos szerepe lehet, hiszen a hagyományos fosszilis energiahordozók átalakítását is nagyrészt katalitikus úton oldják meg [67, 68]. Ezért a már meglévő kőolaj finomítói technológiák megfelelő alternatívaként szolgálhatnak bioüzemanyagok előállítására. Ezáltal viszonylag gyorsan, hatalmas és drága beruházások nélkül, egy fenntarthatóbb és környezetbarátabb termelésre állhatunk át [69, 70].

2.3 Biomassza eredetű karbonsavak és alkohollá alakításuk

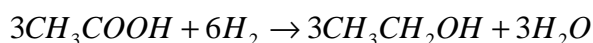
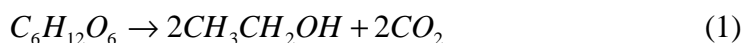
A fentebb részletezett tipikus biofinomítási lehetőségek között számos technológiai folyamatban képződnek rövidebb vagy hosszabb szénláncú karbonsavak. A növényolajok hidrolízisének termékei a zsírsavak, míg a lignocellulóz pirolízisének terméke a bio-olaj, rövidebb szénláncú karbonsavakat tartalmaznak. Lehetőség van arra is, hogy biomasszából biokémiai úton nagy mennyiségben rövid szénláncú karbonsavakat nyerjünk ki.

Mint azt már korábban leírtuk, a biogáz képződés során az acidogenezis fázisban az acetogén baktériumok a lignin kivételével minden létező növényi részből származó poliszaharidot, lipidet és fehérjét illékony szerves savakká, leginkább ecetsavvá alakítanak. A fermentációs folyamatot irányítva és kombinálva kémiai, elsősorban heterogén katalitikus lépésekkel, a metánnál előnyösebb terméket, például bioalkoholt vagy akár egyéb hasznos, cseppfolyós termékeket, mint például aldehideket, ketonokat, észtereket vagy olefineket állíthatunk elő [71].

A fent vázolt elvek alapján, texasi kutatók (Texas A&M University, College Station, USA) korszerű technológiát dolgoztak ki. Az ún. MixAlco eljárás során, biológiai és kémiai lépések megfelelő összekapcsolásával bármilyen típusú, biológiai úton lebontható nyersanyagból (növényi származék, állati hulladék, szennyvíziszap, stb.) karbonsav (legnagyobb mennyiségben ecetsav) köztitermékeken keresztül ketonok, primer vagy szekunder alkoholok állíthatók elő [72].

Ha szükséges, a folyamat legelején a nyersanyagot előkezelik (lúgos hidrolízis), hogy könnyebben megbontható legyen a mikroorganizmusok számára. A folyamat során a vizes fázisban szerves savak, elsősorban ecetsav halmozódik fel. A savas erjedési lépés, a rendszer kedvező, semlegeshez közeli pH-n tartásával tehető teljessé. Például porított kalcium-karbonát (mészkő) jelenlétében a képződő savak kalcium-karboxiláttá alakulnak, melyek könnyen kinyerhetők. A metanogén baktériumok elszaporodását és ezáltal a metán képződését trijód-metán, vagy tribrom-metán adagolásával szorítják vissza. A só koncentrátum száraz lepárlásával közvetlenül ketonokat lehet előállítani, illetve egyszerű kémiai eljárással a sóból szerves savakat lehet felszabadítani. Utóbbi esetében egy nagy molekulatömegű tercier amin (trioktil-amin) extraháló szerrel keverve a sóoldatot, amin-karboxilát keletkezik, amely utólag hőkezeléssel a megfelelő karbonsavra, illetve az aminra bontható, amely újra felhasználható. A képződő ketonok és a szerves savak átalakítása bioalkoholokká, illetve egyéb vegyi anyagokká, például alkánokká, olefinekké, aldehidekké, észterekké katalitikus redukálással történhet. Ezen belül is kiemelkedő fontosságúak a katalitikus hidrogénezési folyamatok.

Az alább látható nettó egyenletek azt mutatják, hogy a cukrok alkoholos erjedése során 1 mól cukormolekulából 2 mól etanol és CO₂ képződik (1). A cukrok anaerob fermentációja során képződő ecetsav köztitermék átalakításával 3 mól etanol állítható elő, természetesen CO₂ képződése nélkül (2). Az ecetsav redukciójához szükséges hidrogén pedig előállítható a biológiailag le nem bontható lignin elgázosításával [73].



2.4 A kétfémes katalizátorok jellemzői

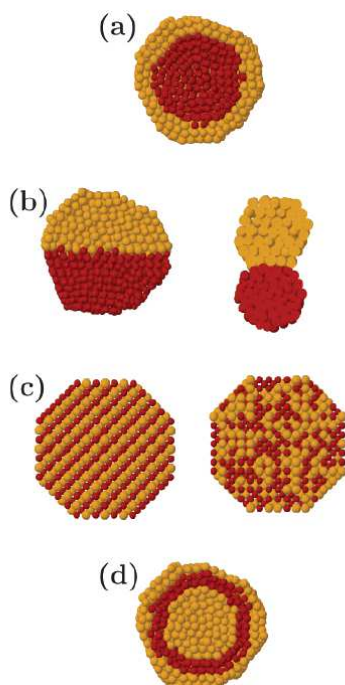
Az 1960-as évektől a kétfémes katalizátorok elterjedése leginkább a petrolkémia egyes területein volt tapasztalható [74]. Kiemelkedően jó tulajdonságaik miatt kutatásuk és fejlesztésük a vegyipar egyéb területeire is kiterjedt. A biomassza átalakítása egy sor olyan platformmolekulát eredményez, melyek tulajdonságukban eltérnek a fosszilis eredetű nyersanyagokétól. A jellemzően oxigénben gazdag molekulák átalakításához a petrolkémiaiában alkalmazottaktól eltérő katalizátorokra van szükség. Számtalan kutatás foglalkozik kétfémes katalizátorok vizsgálatával a biofinomítás számos reakciójában, mint a nyersanyagok szelektív oxidációja, hidrogénezése, hidrogenolízise vagy reformálása [75, 76, 77].

Ferrando és mtsi. szerint a kétfémes rendszerek négyféle szerkezet szerint léteznek egymás mellett [78]. Az ún. mag-héj elrendezésben (1. a) az egyik fém atomjai héjszerűen vannak körbevéve a másik fém atomjaival. Egy másik lehetséges elrendezésben a két fém elkülönülve, de egy határfelülettel érintkezve helyezkedik el egymás mellett (1. b). A homogénen kevert ötvözetek esetén a két fém alaposan összekeveredve, atomosan rendezetten vagy rendezetlenül alakul ki (1. c). A többhéjú (hagymahéj) nanoötvözetekben az egyik fém koncentrikusan elhelyezkedő atomjait vékony rétegben körülveszi a másik fém atomjai, majd kívül ismét a belső fém atomjai foglalnak helyet (1. d).

Azt, hogy melyik forma alakul ki több tényező is befolyásolja. Ilyen a fémek kötéserőssége. Ha az ötvözeté nagyobb, mint a két fémé külön, akkor a kevert, ha pedig gyengébb, akkor az elkülönített szerkezet kialakulása a kedvezményezett. A fémek felületi energiája is befolyásolja a kialakuló szerkezet milyenségét. Ha az egyik fém alacsonyabb felületi energiával rendelkezik, akkor az ötvözet külső felszínére vándorol, kialakítva így a mag-héj szerkezetet. A nagyobb felületi energiájú vagy méretű fém atomok pedig inkább az ötvözet belsejében foglalnak helyet. Ezeken felül befolyása lehet még a fémek mágneses és elektrokémiai tulajdonságainak is.

Gyakorlati szempontból egy második fém hozzáadásának célja lehet az aktivitás megnövelése, a szelektivitás befolyásolása és a katalizátor stabilitásának javítása. A promóveáló hatás lehet egyszerűen az is, hogy az egyik fém jelenléte segíti a másik fém redukcióját. De lehet összetettebb hatása is, amely a fémek közötti kölcsönhatásból ered. Ez lehet geometriai, elektronikus, stabilizáló, szinergetikus vagy bifunkciós kölcsönhatás. Jellemzően a geometriai és elektronikai hatás a katalizátor aktivitását és szelektivitását

befolyásolja, míg a stabilizáló hatás a katalizátorok fáradásának mértékét képes csökkenteni vagy kiküszöbölni. A szinergetikai és a bifunkciós hatás általában a reakciósebesség növelésében játszik szerepet, de egy új reakcióút megnyitása is bekövetkezhet [45].



1. ábra Kétfémes rendszerek lehetséges elrendeződésének sematikus ábrája: (a) mag-héj szerkezet, (b) elkülönített szerkezet, (c) homogénen kevert ötvözetek (rendezett, rendezetlen), (d) többhéjú szerkezet [78].

Munkám során indiummal módosított, hordozós réz és nikkel katalizátorok viselkedését vizsgáltuk, ecetsav etanollá történő szelektív redukálásában.

2.5 Az indium és alkalmazási lehetőségei

Az indium a periódusos rendszer IIIa csoportjába tartozó átmeneti fém. Szürke színű, puha, alacsony olvadáspontú (156,4 °C) anyag [79]. A Földkéregben nagyjából 0,1 % mennyiségben fordul elő, így mennyisége az ezüstével összemérhető, azonban igen elszórtan található meg a természetben bizonyos ércek formájában (pl.: szfalerit). Felfedezése Ferdinand Reich és Theodor Richter nevéhez fűződik, amikor is 1863-ban a szfaleritben a szintén általuk felfedezett tallium után kutatva, a spektroszkópiai mérés közben indigókék vonalak jelentek meg. Felismerték, hogy egy új elemet fedeztek fel és az indigókék színű spektrum után adták neki az indium nevet [80].

Az indium felhasználása rendkívül sokrétű és az egyre szélesedő alkalmazási lehetősége miatt az utóbbi évtizedekben az ára is megemelkedett. Azon tulajdonsága miatt, hogy a legegyszerűsebben veri vissza a spektrum valamennyi színének hullámait, legelterjedtebben az optikai technológiáknál alkalmazzák. Az oxid formája egy n-típusú félvezető. A jó optikai áteresztőképessége és a magas elektromos vezetőképessége miatt fontos alapanyag a napkollektorok készítésénél [81, 82]. Az indium-ón-oxidot (ITO) hasonló tulajdonságai miatt a folyadékkristályos (LCD) kijelzők és érintőképernyők esetében egyre elterjedtebben használják [83]. Jól meghatározott alakú In_2O_3 nanostruktúrák a gáz szenzorok érzékelőinél töltenek be fontos szerepet [84, 85, 86, 87].

Az előbb felsorolt alkalmazások mellett az elmúlt években több kutatás foglalkozott az indium különböző formájának katalizátorként történő felhasználásával. Lónyi és mtsi. bizonyították, hogy az indium tartalmú zeolitok más fémekkel (Co, Pd) együtt magas aktivitással képesek a nitrogén-oxidok metánnal történő szelektív katalitikus redukciójára, amelyek a kipufogógázok által kibocsátott káros NO_x -ok csökkentésére lehetnek alkalmasak [88, 89]. Alumínium-oxid-hordozós In_2O_3 katalizátorok szintén megfelelőnek bizonyultak nitrogén-oxidok lebontására [90]. Különböző oxid-hordozós In_2O_3 katalizátorok hatékonynak mutatkoztak propán szén-dioxiddal [91], illetve dinitrogén-oxiddal [92] történő dehidrogénezési reakciójában. Az In_2O_3 -ot magában is sikeresen alkalmazták metanol vízgőzös reformálására [93]. Később egyre nagyobb figyelmet kapott az indium-palládium tartalmú katalizátorok alkalmazhatósága ebben a reakcióban. Men és mtsi. [94] elsőként állapították meg, hogy az Al_2O_3 hordozón a Pd és az In_2O_3 szoros kapcsolata, mégpedig azok ötvözetének kialakulása eredményezi a magas aktivitást és szelektivitást.

Jahel és mtsi. megállapították, hogy benzin reformálására alkalmas háromfémű $\text{SnInPt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokban az fém indiumnak és a kialakuló Pt_xIn és Sn-Pt ötvözeteknek nem elektronikai, hanem inkább geometriai befolyása van a platinára. A platinafelület egy része blokkolódik, így a hidrogenolizáló aktivitás lecsökken, az izomerizációs aktivitás pedig megnő [95]. Későbbi munkájuk során számos műszeres méréssel és sűrűség funkcionál elmélet (DFT) számításokkal igazolták, hogy az indium (In^{3+}) jelenlétének kulcsszerepe van a PtSn ötvözet kialakulásában és stabilizálásában is [96]. Hasonló geometriai hatást figyeltek meg n-bután dehidrogénezésekor, amikor ónnal vagy indiummal módosították a MgAl_2O_4 hordozóra felvitt Pt katalizátorokat, mely során a második fém hozzáadása „felhígítva” az aktív platina felületet hatékonyan csökkentette a hidrogenolizáló aktivitást [97].

Az indium pozitív hatását egyes redukciós reakciókban is felfedezték. A vizek és szennyvizek nitrát-, illetve nitritmentesítése az egyik legfontosabb technológia egészségügyi

és környezetvédelmi szempontból. A lehetséges technológiák közül a katalízisnek fontos szerepe lehet. Mindeddig a nitrát redukálására alkalmas katalizátorok működésének ismeretei hiányosak voltak. Marchesini és mtsi. [98, 99] EXAFS és XANES vizsgálatokkal igazolták, hogy Al_2O_3 hordozós Pt-In katalizátorok magas aktivitásához a két fém szoros kapcsolata, ötvöződése szükséges, a katalizátorok aktivitásának csökkenését pedig a kétfémes fázisok szétválása okozza.

Karbonsavak redukálására számos kutatás foglalkozik az ón módosító fémnek a hatásaival a főfémre. A szomszédos indium, mint módosító fém hatékonyságát előttünk még nem ismerték fel.

2.6 Katalizátorok az ecetsav hidrokonzverziójára

A zsírkoholok gyártására a gyakorlatban is alkalmas, alaposabban megismert katalizátorok száma eléggé korlátozott. Trigliceridekből zsírkohol előállítására a legcélravezetőbb út, ha első lépésben zsírsav-észterekké (pl. FAME) észterezzük őket, melyeket hidrogénezve zsírkoholokat állíthatunk elő, visszanyerve a közbenső lépésben felhasznált metanolt vagy etanolt. A trigliceridek hidrolízise által zsírsavakat kapunk, amelyeket szintén zsírsav-észterekké észterezzük, majd azokat hidrogénezve zsírkoholokká alakíthatók. Egy harmadik lehetséges út a „zöld dízel” gyártásához kapcsolódik. Ebben az esetben a triglicerid hidrogénezése során propán és zsírsavak keletkeznek. A zsírsavak ezután az igényeknek megfelelően tovább redukálhatók szénhidrogénekké vagy alkoholokká a megfelelő szelektivitást biztosító katalizátorokon.

Már az 1930-as évek óta a legelterjedtebben alkalmazott réz-kromit (Adkins) katalizátorok képesek viszonylag alacsony hőmérsékleten és magas nyomáson (250-300 °C, 250-300 bar) előállítani a zsírkoholokat [100]. Az alkalmazott magas nyomás, valamint a katalizátor krómtartalma gazdaságossági és környezetvédelmi kérdéseket vetett fel, amelyek új katalizátorok fejlesztésére ösztönözték a kutatókat [101, 102]. Az utóbbi két évtizedben számos kutatás látott napvilágot, amelyben a platinacsoport fémek (Pt, Pd, Rh, Ru) bizonyultak hatékonyak [103]. Azt találták, hogy önmagukban a hordozós nemesfémeken elsősorban a karboxil csoport melletti C-C kötés hidrogenolízise a kitüntetett reakció, pl. metán, szén-monoxid, szén-dioxid képződését eredményezve [104, 105]. Azonban egy második fém (Fe, Sn, Zn) bevitele a nemesfém mellé a reakciót alkoholok szelektív képződése felé irányítja [106].

A bio-olajok, illetve a biomassa anaerob fermentációja során képződő ecetsav szelektív redukálása, új, közvetlen lehetőséget nyújt biotüzemanyagok vagy hasznos kémiai alapanyagok megújuló nyersanyagforrásokból történő előállítására. A kutatások zömmel különféle oxid-hordozós nemesfém tartalmú katalizátorok viselkedésének, valamint egy második, módosító fém bevitelének, az aktivitásra és a termékszelektivitásra gyakorolt hatásának megismerését tűzték ki célul.

Az ecetsav szelektív hidrogénezésének katalizátoraként leginkább vizsgált fém a platina. Az egyfémű katalizátorokon az ecetsav C-C kötésének hasítását figyelték meg. Az ecetsav hidrokarbonileződése a katalitikusan aktív fém platina centrumokon gáznemű termékek (CH_4 , CO , CO_2) képződéséhez vezet. Az ón, mint második, módosító fém hozzáadása azonban jelentősen megváltoztatja a katalizátorok aktivitását és termékszelektivitását. Zhang és mtsi. [107] alumínium-oxid hordozós platina és ónnal módosított formájának aktivitását és szelektivitását vizsgálta ecetsav gázfázisú hidrogénezésében. Azt találták, hogy a csak platinát tartalmazó katalizátorokon etil-alkohol és etil-acetát mellett számottevő mennyiségben képződik metán is. Az ónos módosítás hatására az egyfémű Pt katalizátorok aktivitása nagymértékben megnövekedett és előnyösen folyékony halmazállapotú termékek keletkeztek gáznemű termékek helyett. A pozitív tulajdonságok a PtSn ötvözet és Pt-SnO_x vegyes fázisokhoz rendelhetők. Az egyik lehetséges magyarázatuk szerint az oxidált fém alakulat egy elektrofil vagy Lewis-sav hely, melyen a C=O csoport aktiválódik, majd hidrogéneződik. Egy másik értelmezés szerint a PtSn ötvözet kialakulása nagymértékben befolyásolja a Pt részecskék elektronikus jellemzőit, illetve csökkentik az aktív platina felületét és diszperzitását, így meggátolva a C-C és C-O kötések hasítását. Hasonló hatást figyeltek meg Alcalá és mtsi., akik kísérleti mérésekkel és sűrűség funkcionál elméleti (DFT) számításokkal vizsgálták az ecetsav és etanol átalakulását SiO₂ hordozós egyfémű Pt és kétfémű PtSn katalizátorokon. Az ón hozzáadása az egyfémű katalizátorok C-C kötést hasító aktivitását nagymértékben visszaszorította. Mössbauer spektroszkópiával és CO-adszorpciós mikro kalorimetriával igazolták, hogy a kétfémű katalizátoron a Pt₃Sn a fő fázis. A DFT számítások jó egyezést mutattak a katalitikus eredményekkel, miszerint az ötvözet fázison az ecetsav és az etanol átmeneti módosulatainak C-O és C-C kötései sokkal stabilisabbak, mint a csak platinát tartalmazó rendszer esetén. Így az ötvözet fázison ezen kötések hasítása nem kedvezményezett [108]. Más kutatások szerint a hordozó nagymértékben befolyásolja a reakció kimenetelét. Rachmady és Vannice egyfémű, TiO₂, SiO₂, η -Al₂O₃ és Fe₂O₃ hordozós platina katalizátorok, illetve hordozó nélküli Pt por katalitikus viselkedését vizsgálták ecetsav hidrogénezésében. A katalitikus mérést alacsony

hőmérsékleten és nyomáson (150-300 °C, 0,13-0,9 bar H_2 , 0,009-0,0066 bar ecetsav), állóágyas, differenciális csőreaktorban végezték [109]. Az alkalmazott katalizátorok közül a TiO_2 hordozós Pt bizonyult a legaktívabbnak és a legszelektívebbnek etanolra és etil-acetátra. Eredményeik alapján arra következtettek, hogy a reakcióban az oxid hordozó és a fém platina is közvetlen szerepet játszik. A hordozó és a reaktáns közötti kölcsönhatás meghatározza a reakció kinetikáját. A fém Pt a hidrogén aktiválásáért felelős, amely azután az oxid felületéhez adszorbeálódott felületi alakulat átalakulását segíti elő. Későbbi munkájukban SiO_2 hordozós Pt-Fe tartalmú katalizátorok vizsgálata során megállapították, hogy a platina hozzáadásával Pt-Fe kétfémes részecskék jönnek létre, és a Pt jelenléte megnöveli a Fe redukáltságának a fokát. Ezáltal megnövekszik az aktivitás, kiküszöbölhető a fáradás és megnő az acetaldehid és etanol szelektivitás, különösen alacsony Pt/Fe aránynál [110]. Hosszabb szénláncú karbonsavak vizsgálatánál is a TiO_2 hordozós platina tartalmú katalizátorok mutatkoztak a legalkalmasabbnak alkoholok előállítására [111]. Zhang és mtsi. is többféle hordozót, mégpedig ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , SiC és szén-nanocső hordozós Pt-Sn katalizátorokat hasonlítottak össze. Az alkalmazott minták közül a szén-nanocső hordozós minta bizonyult a legaktívabbnak és a legszelektívebbnek alkoholra nézve, míg a csak platinát tartalmazó mintán csak a karbonsav lánc hidrodekarbonileződése játszódik le, szelektíven metánt és szén-monoxidot termelve. A legjobb aktivitást, alkohol szelektivitást és stabilitást azzal magyarázták, hogy a többi hordozóhoz képest a szén-nanocső falán a legnagyobb a kialakuló PtSn ötvözet diszperzitása [112].

Molibdénnel módosított SiO_2 hordozós irídium katalizátorok nemcsak ecetsav etanollá történő átalakításában, hanem a tejsav 1,2-propándiollá és 1-propanollá, illetve a borostyánkősav 1,4-butándiollá és 1-butanollá alakításában is jó aktivitást mutattak. A katalizátor alkalmas levulinsav 1,4-pentádiollá, illetve 2-pentanollá történő hidrogénezésére is. A magas aktivitásért és jó szelektivitásért szintén a két fém, ez esetben az Ir és a Mo szoros kapcsolata tehető felelőssé [113]. A kőolajpárlatok kéntartalmának csökkentésére kifejlesztett ipari, Al_2O_3 hordozós szulfidált nikkelt-molibdén katalizátorok (HDS) alkalmazhatóságát is vizsgálták az ecetsav oxigéntartalmának csökkentésére, mint a pirolízis olaj jellemző komponensére. Azt találták, hogy akár atmoszférikus nyomáson is jelentős konverziót lehet elérni és inkább a hőmérséklet az, amelyik befolyásolja az átalakulás mértékét. Megfelelő hőmérsékleten az acetaldehid, etanol, etil acetát a fő termék, majd tovább növelve a hőmérsékletet egyre inkább a gáznemű termékek, mint a szén-dioxid, szén-monoxid és metán dominálnak. A mérési eredményeik azt mutatták, hogy az ecetsav nagy konverzióval történő redukálásának nem feltétele a nagy nyomás [114]. Boda és mtsi. trigliceridekből könnyen

kinyerhető, hosszabb szénláncú zsírsavak átalakításában tesztelték az ipari HDS katalizátorokat, előnyösen nem szulfidált formában és hasonlították össze aktív szén hordozós Pd katalizátorral. Azt találták, hogy az egyfémű szén hordozós katalizátoron hidrodekarbonileződés a domináns reakcióút, mely során egy szénatommal rövidebb szénláncú alkánok és alkének képződtek. Ezzel szemben egyes ipari NiMo/Al₂O₃ katalizátoron a fő termékek a kiindulási zsírsav szénlánc hosszúságának megfelelő olefinek és paraffinok [115].

A reakciómechanizmusok tisztázására a katalitikus mérések mellett a DFT számításokat alkalmazzák ecetsav hidrogénező átalakításában [116]. A DFT számítások alapján egybehangzóan állítják, hogy az ecetsav átalakulása felületi acetil csoport köztiterméken keresztül megy végbe és az ecetsav C-O kötésének hasítása tűnik a sebesség meghatározó lépésnek [117, 118, 119].

3. CÉLKITŰZÉSEK

Célunk volt, hogy heterogén katalitikus úton a biomassza lebontása során jó hatékonysággal előállítható karbonsavakból hidrogénezéssel, alkohol előállítására szelektív katalizátorokat fejlesszünk ki és működésüket minél alaposabban megismerjük. Ecetsav modellreaktánst alkalmazva a céltermék etanol jó üzemanyag keverőkomponens, de akár tisztán is felhasználható alternatív motorhajtóanyagként. Ezen felül alapanyagként alkalmazva a szerves intermedierek előállításának teljes rendszere ráépíthető.

Ismerten jó hidrogénező aktivitással rendelkező fémek, mint a réz és a nikkel alkalmazhatóságát vizsgáltuk különböző típusú hordozókon. Célul tűztük ki, hogy az ipari katalizátorok esetén alkalmazott reakciókörülményekhez képest egy nagyságrenddel alacsonyabb nyomáson, jól működő, krómmentes katalizátorokat állítsunk elő az ecetsav szelektív katalitikus redukciójához.

Célunk volt megismerni a két különböző alapfém, a réz és a nikkel viselkedését az ecetsav hidrogénező átalakításában, valamint az indium, mint módosító második fém hozzáadásának a katalizátorok működésére gyakorolt hatását tisztázni. További célunk volt, hogy a hordozók reakcióban betöltött szerepét, valamint az az aktív fémfelület kialakulására gyakorolt hatását feltárjuk.

Végezetül célunk volt az egyes katalizátorokon végbemenő lehetséges reakciólépések azonosítása, valamint a legaktívabb és alkoholra nézve a legszelektívebb katalizátorrendszerek megtalálása és a kedvező reakciókörülmények megismerése.

4. ANYAG ÉS MÓDSZER

4.1. Alkalmazott anyagok

A-zeolit	Baylith
X-zeolit	VEB CKB, Bitterfeld-Wolfen, Germany
P-zeolit	Crossfield, Joliet, IL, USA
γ -Al ₂ O ₃	Ketjen CK-300, Akzo-Chemie
SiO ₂ (I)	CAB-O-SIL M-5, Cabot
PLURONIC [®] P123 SURFACTANT	BASF
Tetraetil-ortoszilikát (TEOS)	Aldrich, 98 %
NH ₄ OH (25 %)	Reanal Finechemical Co.
HCl	Reanal Finechemical Co.
CH ₃ COOH	Reanal (96 %)
CH ₃ CH ₂ OH (absz.)	Molar Chemicals (99,99 %)
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Merck, 99,5 %
(CH ₃ COO) ₂ Cu * H ₂ O	Merk, 99 %
(CH ₃ COO) ₂ Ni * 4H ₂ O	Aldrich, 98 %
In ₂ O ₃	Aldrich, 99,99 %
Gázok:	
H ₂	Linde, 99,98 %
He	Messer 99,996 %
N ₂	Messer 99,995 %
9,7 % H ₂ /N ₂	Oxigén és Dissousgázgyár Vállalat, Budapest

4.2. Katalizátorok előállítása

4.2.1. Zeolit alapú katalizátorok

A kétértékű fémkationokat tartalmazó zeolitokat a nátriumformákból, hagyományos, folyadék fázisú ioncserével állítottuk elő. A nátrium zeolitokból (P, A, X) 5 g-ot 4 g réz- vagy

nikkel-acetát 4000 ml vizes oldatában nyolc órán át kevertettük szobahőmérsékleten. Az oldatok fémion tartalma közelítőleg megegyezett a zeolitok ioncsere kapacitásával. Ezt követően a szilárd anyagot ülepítéssel és dekantálással választottuk el a folyadékfázistól, majd az ioncserét egy ugyanolyan összetételű, de friss oldattal megismételtük. A szeparációt követően, az ioncserélt zeolitokat 2000 ml desztillált vízben három alkalommal 1,5 órán keresztül mostuk desztillált vízben, majd szobahőmérsékleten megszáritottuk.

4.2.2. Katalizátorok γ -Al₂O₃ hordozón

Az γ -Al₂O₃ hordozós mintákat impregnálással állítottuk elő. Az eljárás előtt az alapanyagot 10 °C/perc felfűtési sebességgel 500 °C-ra fűtöttük és 3 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. Visszahűtés után a felhasználásig exikátorban tartottuk. Az impregnáló oldat fémkoncentrációját úgy állítottuk be, hogy az elkészült minta fémtartalma 9 tömeg % legyen, mennyisége pedig a hordozó pórustérfogatával egyezzen meg. Ehhez 10 g kiizzított mintára 4,19 g nikkel- vagy 3,11 g réz-acetát, 10 ml ammónium-hidroxidos és desztillált vizes oldatát öntöttük. Alapos összekeverés után az impregnált hordozót 24 órán át szárítószekrényben 120 °C-on szárítottuk. A szárított, impregnált hordozót izzítókemencében 10 °C/perc felfűtési sebességgel 550 °C-ra fűtöttük majd 3 órán át kemencében izzítottuk az acetát elbontása céljából.

4.2.3. Katalizátorok CAB-O-SIL /SiO₂ (I)/ hordozón

A munkánk során alkalmazott egyik szilícium-dioxid [SiO₂ (I)] egy ún. aerogél, amelyet SiCl₄-ot pirolízisével vagy SiO₂ elpárologtatásával elektromos ívben, kb. 3000 °C-on állítanak elő. Nanoméretű SiO₂ szemcsék agglomerációja hozza létre a laza, amorf, pehelyszerű szerkezetet. Az anyagot nagyon kis szemcseméret (0,2-0,3 mikron), alacsony sűrűség (~1,4 kg/m³) és nagy felület jellemzi (200 m²/g). Mivel előállítása nem vizes közegben történik, a felületi SiOH csoportok mennyisége elhanyagolható a hagyományos szilikagélekhez képest.

A SiO₂ (I) esetén szintén impregnálással állítottuk elő a katalizátorokat. A procedura ugyanúgy zajlott, mint az Al₂O₃ hordozós minták esetében, azzal a különbséggel, hogy rezet tartalmazó mintát SiO₂ (I) hordozóval nem készítettünk.

4.2.4. Katalizátorok SBA-15 /SiO₂ (II)/ hordozón

A másik alkalmazott szilícium-dioxid [SiO₂ (II)] az SBA-15, amely egy rendezett szerkezetű, mezopórusos anyag, melyet Zhao és mtsi. [120] által kidolgozott szol-gél módszerrel szintetizáltuk. A szintézishez szerves szerkezetirányító ágensként (templát molekula) egy amfifil tulajdonságú PLURONIC P123 (poli(etilén-oxid)-poli(propilén-oxid)-poli(etilén-oxid)) triblokk kopolimert használtunk. Feloldottunk 8,0 g PLURONIC P123-at 240 cm³ 2 mol/dm³ sósav és 60 cm³ desztillált víz oldatában, és kevertettük 2,5 órán keresztül. A templát molekula teljes beoldódása után 18,6 cm³ TEOS-t adtunk hozzá szilikátforrásként és kevertettük 1 órát. A keveréket 40 °C-on tartottuk folyamatos keverés mellett 24 órán át, melynek hatására fehér színű csapadék vált ki. A hidrotermális reakció lejátszódásához a keveréket autoklávba töltöttük, és 24 órán keresztül 100 °C-on tartottuk. Ezután a mintát többszöri desztillált vizes mosással és centrifugálással semlegesre mostuk. A Cl⁻-ion mentességet AgCl teszttel ellenőriztük. Végül az SBA-15 mintát szobahőmérsékleten szárítottuk és 450 °C-on (1 °C×min⁻¹) 5 órát tartottuk.

A nikkel tartalmú SiO₂ (II) hordozós katalizátorok szintén a már fentebb leírt módszer szerint készültek (Al₂O₃, SiO₂ (I)).

4.2.5. Indiummal módosított katalizátorok

Az indiummal módosított katalizátorok a következőképp készültek. A már elkészült hordozós fém katalizátorhoz indium-oxidot (In₂O₃) adtunk, mégpedig olyan mennyiségben, hogy a főfém réz vagy nikkel és a második módosító fém indium atomaránya 2:1 legyen. A fém-oxidokat tartalmazó keveréket egy achát mozsárban alaposan összedörzsöltük, majd a keveréket préssel, kötőanyag hozzáadása nélkül formáztuk. A reakcióban a 0,63-1,00 mm-es szemcsefrakciót használtuk.

4.2.6. A katalizátorok aktiválása

Hogy az aktív fémfázisok kialakulását biztosítsuk, minden újonnan vizsgálni kívánt mintát a mérések előtt *in situ* a reaktorban 450 °C-on, 230 ml/min hidrogén gázáramban, 21 bar nyomáson előkezeltük. A későbbiekben a *szokásos előkezelés* alatt a katalizátorok ily módon történő aktiválását értjük.

4.3. Kísérleti módszerek

4.3.1. Atomadszorpció (AAS) spektrofotometria

A zeolitminták HF és HCl oldatban történő feltárását követően a nátrium, alumínium valamint az ioncserélt katalizátorok réz és nikkel tartalmát atomadszorpció spektrofotometriai módszerrel határoztuk meg Varian SpectrAA – 20 típusú készülékkel. A feltárt minták kémiai összetételét 1 g 1000 °C-on izzított anyagra vonatkoztatva adtuk meg. Mivel a szintéziseket nagytisztaságú vegyszerekkel végeztük, a minták SiO₂ tartalmát azonosnak tekintettük az vizsgálat során meghatározott komponensek (nátrium-oxid, alumínium-oxid, réz- és nikkel-oxid) összmennyisége feletti mintamennyiséggel.

4.3.2. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrofotometria (ICP-AES)

Az Al₂O₃ és SiO₂ (I, II) hordozós katalizátorok összetételét Spectro Genesis típusú szimultán optikai emissziós ICP spektrométer segítségével vizsgáltuk. A mérések 1250 W plazmateljesítmény mellett történtek axiális plazmamegfigyeléssel.

A mintaelőkészítést (feltárás) Microwave 3000 típusú Anton-Paar gyártmányú mikrohullámú feltáró készülékben végeztünk, zárt rendszerben királyvíz és folyosav (HF) keverékkel, majd bórsavas semlegesítés (komplexálás) után mértük az oldatok összetételét.

4.3.3. Nitrogén adszorpció (BET)

A minták fajlagos felületét a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (-196 °C) felvett nitrogén adszorpció izotermákból határoztuk meg, Quantochrome Autosorb 1C készülék segítségével. A mintákat mérés előtt 400 °C-on 1 órán át evakuáltuk. A fajlagos felületeket a Brunauer-Emmet-Teller (BET) egyenlet segítségével határoztuk meg az adszorpció izotermákból.

A pórusméret eloszlás értékeit az izotermák deszorpció ágából határoztuk meg a Barrett-Joyner-Halenda (BJH) módszer segítségével.

Az adatok kiértékeléséhez az Autosorb 1 (Quantochrome Instruments) kiértékelő programot használtuk.

4.3.4. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)

A Brönsted- és Lewis-savas centrumok kimutatására és a saverősség vizsgálatára az adszorbált piridin Fourier transzformációs infravörös spektroszkópai vizsgálatát alkalmaztuk, Nikolet Compact 400 típusú spektrofotométer segítségével. Préseléssel $3\text{--}8\text{ mg/cm}^2$ vastagságú, önhordó lemezkéket (pelleteket) készítettünk, amelyeket egy speciálisan kialakított fűthető mérőcellában nagy vákuumban *in situ* kezeltünk elő, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 1 órán át. A mintákra ezután $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on $6,1\text{ mbar}$ nyomású piridint adszorbeáltattunk. Fél óra eltelte után a mintát visszahűtöttük $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra és 30 percig evakuáltuk. Ezek után $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os lépésenként emelve a hőmérsékletet $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig deszorbeáltattuk a piridint. Minden deszorpciós lépés 30 percig tartott, majd szobahőfokon felvettük az adszorbeálva maradt piridin spektrumát. A kapott abszorbancia értékeket 5 mg/cm^2 lemezvastagságra normalizáltuk.

4.3.5. Hőmérséklet-programozott redukció (H_2 -TPR)

A minták redukálhatóságának vizsgálatához hőmérséklet-programozott redukciós vizsgálatokat végeztünk. A méréshez egy átáramlásos mikroreaktorba $10\text{--}40\text{ mg}$ mennyiségű mintát mértünk be, majd 30 ml/perc N_2 gázáramban kezeltük elő $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, majd hűtöttük szobahőmérsékletűre. A visszahűlt mintákat 30 ml/perc $9,6\text{ v/v } \%$ -os H_2/N_2 gázáramban $10\text{ }^{\circ}\text{C/perc}$ felfűtési sebességgel $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig felfűtöttük és 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk, miközben a reaktorból távozó gázelegyet cseppfolyós nitrogénhűtésű csapdán keresztül vezettük rá a hővezetőképességi detektorra, amely segítségével a hidrogénfogyást detektáltuk. A detektorjelet egy számítógép gyűjtötte és dolgozta fel. A jelet ismert mennyiségű CuO referencia anyag segítségével kalibráltuk, amely alapján számolható volt a redukció mértéke.

4.3.6. Magas hőmérsékletű röntgen pordiffrakció (HT-XRD)

A katalizátorok szerkezetének és a fém-oxid redukció folyamatainak vizsgálatát Philips PW 1810/1870 típusú diffraktométeren végeztük, nikkell szűrővel monokromatizált Cu K_α ($\lambda=0,15418\text{ nm}$) (40 kV , 20 mA) röntgensugárzás alkalmazásával. A felvételeket $0,02\text{ }2\theta$ lépésközzel, $0,5$ másodperc számlálási idővel készítettük. Magas hőmérsékletű cella segítségével kontrollált gázáramokban és hőmérsékleteken szimulálni tudtuk a minták reakció

előtti előkezelési körülményeit. Ezáltal képet kaptunk a zeolitos minták szerkezetének változásairól, továbbá a fémes katalizátorok redukálhatóságának mértékéről különböző hőmérsékleteken.

A fém részecskeméreteket az XDB Powder Diffraction Phase Analytical System segítségével, profilillesztési technológiával határoztuk meg a Scherrer-egyenletet alkalmazva.

4.3.7. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A hordozók és a fémszemcsék morfológiai elemzése céljából bizonyos katalizátorok esetén TEM felvételeket vettünk fel FEI Morgani 268 D (100 kV gyorsítófeszültség, W filament, pontfelbontás=0,5 nm) típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal. A katalizátorok előkészítése során az őrölt minták etanolos szuszpenziójának egy cseppjét egy vékony szénréteggel borított rézrács mintatartóra vittük fel, majd beszárítottuk a mintákat.

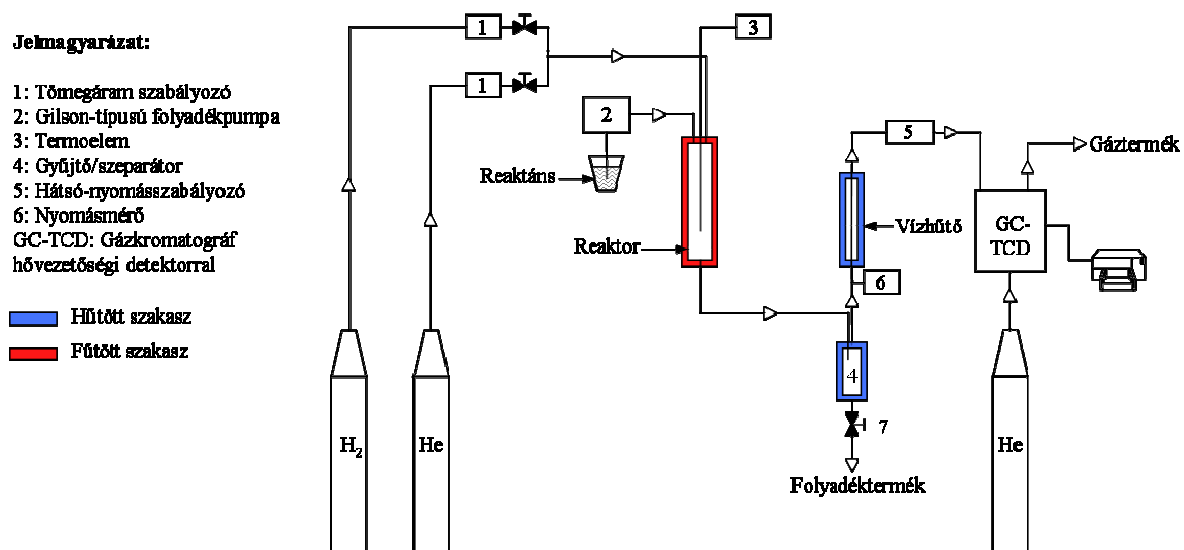
4.3.8. Katalitikus mérések átáramlásos csőreaktorban

Az ecetsav (ES) szelektív katalitikus hidrogénezését nagynyomású, álló ágyas, átáramlásos csőreaktorban végeztük (2. ábra).

A gázpalackokból tömegáram-mérőn és -szabályozón keresztül (1) vezettük be a reaktáns hidrogént a rozsdamentes acélreaktorba, amelynek belső átmérője 16 mm, magassága 120 mm. Adott esetben hígító gázként héliumot is bevezettünk, így vizsgálni tudtuk a reaktánsok parciális nyomásainak a hatását a termékösszetételre. A folyadék halmazállapotú reaktánst Gilson-típusú folyadékkromatográfiás folyadékpumpa (2) segítségével jutattuk a reaktortérbe, ahol egy előmelegítő szakaszon keresztül érte el a néhány cm³ térfogatú katalizátorágyat, melynek közepén helyezkedett el a hőmérséklet méréséhez és szabályozásához szükséges termoelem (3). A reaktorból kilépő reakcióelegyet egy csapvizes ellenáramú hűtőn vezettük át. Az itt lekondenzálódó termék egy a hűtő alatt elhelyezett gyűjtő/szeparátor alján gyűlt össze (4). A nem kondenzálódó termékek egy membrános hátsó-nyomásszabályozón keresztül (5) hagyták el a nagynyomású reaktor rendszert. A nyomás mérésére egy elektronikus nyomásmérő szolgált (6).

Az atmoszférikus nyomáson kilépő gázáramot egy Carboxen 1006 Plot kapilláris kollonával felszerelt Hewlett Packard 5890 Series II gázkromatográf segítségével elemeztük

meg közvetlen mintaadagolással. Vivőgázként héliumot, detektorként pedig hővezetőségi detektort használtunk. A folyadék halmazállapotú termékeket összegyűjtöttük és összetételét lángionizációs detektorral és Restek Rt-U-BOND típusú kapilláris kolonnával felszerelt, Shimadzu 2010 típusú gázkromatográffal meghatároztuk.



2. ábra A katalitikus berendezés sematikus vázlata

A katalitikus mérések 21 bar össznyomáson hidrogén atmoszférában zajlottak. A mintavétel mindig az állandósult állapot elérése után történt meg, mégpedig úgy, hogy egy bizonyos paraméteren az első órában összegyűlt mintamennyiséget eldobtuk és a következő órai mintamennyiséget elemeztük meg. A reaktánsok parciális nyomás hatásának vizsgálatokor a H₂/ecetsav reaktáns eleggyel héliumot vezettünk be a rendszerbe, ezzel képesek voltunk egyetlen egy paraméter változtatására, állandó értéken tartva az össznyomást és a térsébséget.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A zeolitok kristályos alumínium-hidroszilikátok, melyekben SiO_4 és AlO_4 tetraéderek összekapcsolódásával magas fokon rendezett, szabályos molekuláris méretű pórusrendszer alakul ki. A szilíciumot izomorf módon három vegyértékű alumínium helyettesítheti, ezáltal negatív töltést kölcsönözve a váznak. A lokális negatív töltést pozitív töltésű ionokkal lehet kompenzálni, ami a leggyakrabban nátriumion. A tetraéderek összekapcsolódásából különböző nagyságú és szerkezetű alegységek, az ún. elsődleges és másodlagos építőelemek alakulnak ki, amelyek összekapcsolódva alakítják ki a zeolit elemi celláját. Tehát a zeolitok olyan szilárd anyagok, amelyek szabályos pórusos szerkezetűek és ioncserélő tulajdonsággal rendelkeznek. Így legelterjedtebben adszorbensként a gáztisztításban, ioncserélőként a vízlágyításban, katalitikus hatásaik miatt pedig a vegyipari technológiákban használják őket [121].

Az átmenetifémekkel ioncserélt zeolitok számos kémiai reakció katalizátorai. A fém ionok nagy, többnyire atomos diszperzitásban helyezkednek el a rácsban. Beyer és mtsi. bizonyították, hogy Ag-Y zeolitban enyhe körülmények között történő redukció során az ezüst ionok igen finom eloszlású fém ezüstké redukálhatók [122]. Hasonló eredményeket kaptak Cu-Y zeolitok vizsgálatakor. Redukálás után a fém réz nagyjából fele nagyobb méretű krisztallitok, míg a másik fele kisebb klaszterek formájában van jelen és az utóbbiak könnyen oda-vissza redukálhatók, illetve oxidálhatók [123, 124, 125].

A zsíralkoholok gyártására széles körben alkalmazott Adkins-típusú katalizátorok számos kutatás alapját képezték. Már akkor is az egyik legfontosabb cél volt a katalizátorok előállításánál, hogy a hordozón a reakcióban aktív fém a lehető legnagyobb diszperzitású legyen. Az Adkins katalizátorok esetén az aktív fázis a finoman eloszlott fém réz, amely mellett hozzáadott króm és az alkáli földfémek (pl.: Ba) az aktív centrumok lemergeződésétől és a fémfázis szinterizációjától hivatott megvédeni a katalizátort [126]. A zeolitokba viszonylag nagy mennyiségben és finom eloszlásban lehet egyszerű ioncserével kationos formában fémeteket bevinni. Munkánk kezdetén egy- és kétfémes zeolit alapú katalizátorokat állítottunk elő és tanulmányoztuk viselkedésüket az ecetsav hidrokonzverziójában.

A várható reakció körülmények ismeretében, nagy Si/Al arányú, következésképpen nagy hidrotermális stabilitású zeolitokkal kezdtük a kutatómunkát. Ezek alacsonyabb kationcsere-kapacitása miatt viszonylag kevés Cu^{2+} és Ni^{2+} iont tudtunk bevinni a szerkezetbe és emiatt a fajlagos katalitikus aktivitásuk alacsonynak bizonyult. Ezután magasabb

Al-tartalmú zeolitokkal próbálkoztunk, amelyekkel már jelentős konverziót értünk el a magasabb fémtartalom következtében.

A következő fejezetben először az egyfémű réz- illetve nikkel tartalmú zeolitokon kapott eredményeket, majd az indium módosító fém aktivitásra és a termékeloszlásra gyakorolt hatását mutatjuk be.

5.1 A zeolit alapú egy-, illetve kétfémű katalizátorokon kapott eredmények

5.1.1 A zeolit alapú katalizátorok kémiai és szerkezeti jellemzői

A folyadékfázisú ioncserével előállított egyfémű zeolitok katalitikus szempontból legfontosabb jellemzőit az 1. táblázatban láthatjuk.

1. táblázat A zeolit minták főbb jellemzői

Minta	Si/Al	Cu	Ni	d_{Me}^b
	mmol g_{izz}^{-1}			nm
NaP	1,05	-	-	-
NaA	1,21	-	-	-
NaX	1,48	-	-	-
17CuP	-	2,72	-	20
15CuA	-	2,30	-	12
15CuX	-	2,34	-	35
8NiP	-	-	1,29	6
13NiA	-	-	2,22	6
10NiX	-	-	1,64	13

^a Az XRD spektrumokból a Sherrer egyenlettel meghatározott átlagos fém részecskeméretek.

Hagyományos, folyadékfázisú ioncserével magas ioncsere értéket és fémtartalmat értünk el, ami számokban kifejezve azt jelenti, hogy 15-17 tömeg % rézet és 8-13 tömeg % nikkelt sikerült bevinni a zeolitok szerkezetébe. A katalizátorminták jelölésénél az első szám minden esetben a tömegszázalékban kifejezett fémtartalmat jelenti.

A három alkalmazott zeolit hasonló kémiai összetételű, azonban a vázfelépítésük jelentősen eltér egymástól (3. ábra). A P-zeolit az ún. gismondit típusú rács, amelyben négyzetesen kapcsolódó tetraéderek láncolata háromdimenziós pórusrendszert alakít ki [127]. A pórusok nyílása $0,31 \times 0,45$ nm átmérőjű aszimmetrikus 8-tagú gyűrű, amely dehidratáció hatására deformálódik [128].

a, $3.1 \times 4.5 \text{ \AA}$

b, 4.1 \AA

c, 7.4 \AA

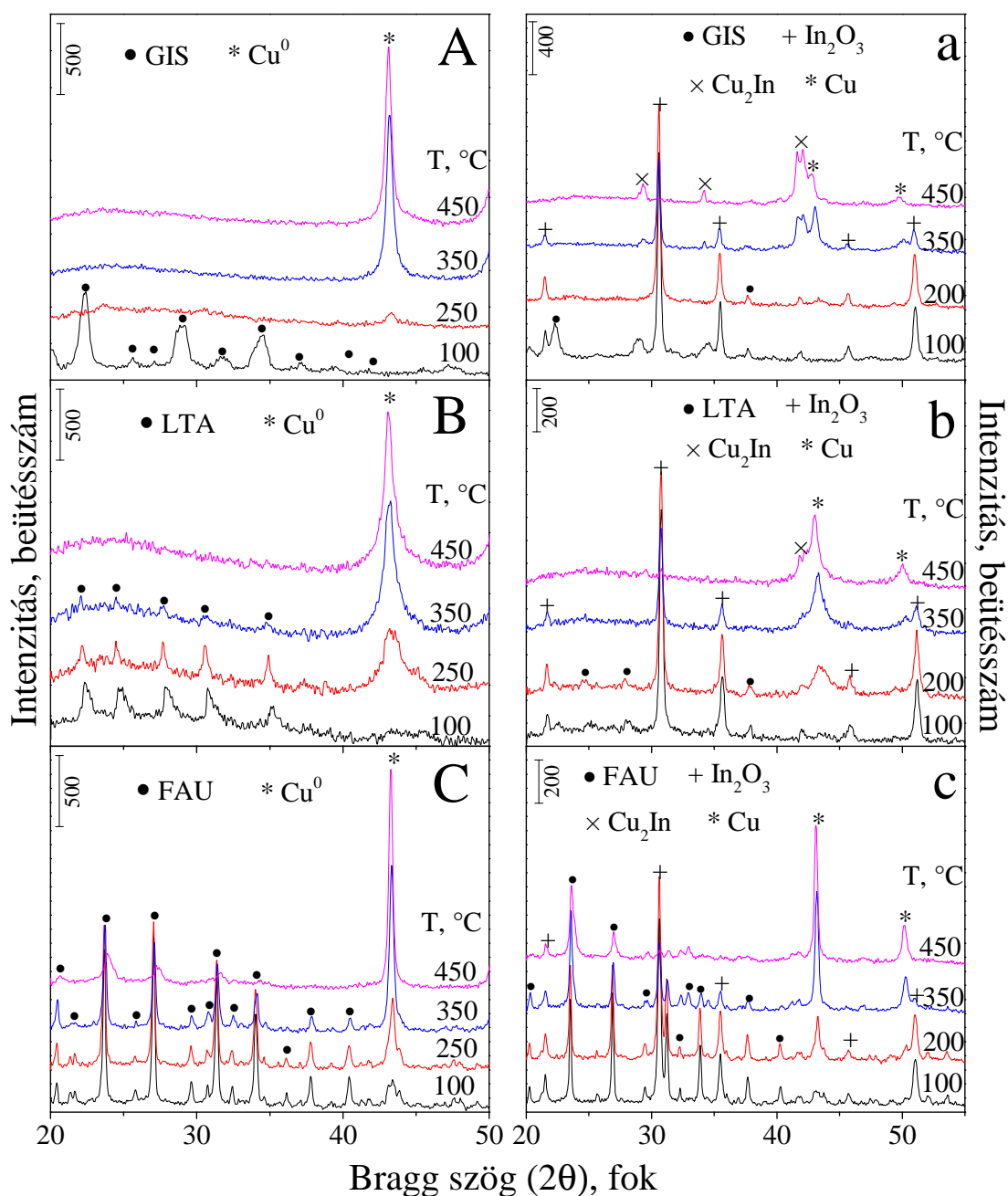
5.1.2 Az egy-, illetve kétfémes zeolit minták szerkezeti változásai és az aktív fémfázis kialakulása

Az 4. ábrán látható, hogy a réz-tartalmú zeolitokban (A, B és C) a hidrogénáramban végzett szokványos előkezelés körülményei között (450 °C) a réz fém formában van jelen. A redukció már 250 °C-on elkezdődik és a hőmérséklet növelésére a fém réz legintenzívebb, (*III*) ($2\theta = 43,3^\circ$) Miller-indexű kristállysíkjaához rendelhető reflexió intenzitása már nagyon kis mértékben változik, ami a fém részecskék redukciójának teljességére utal. A Scherrer-egyenlet segítségével meghatároztuk a fémréz krisztallitok átlagos méretét. Megállapítottuk, hogy a krisztallit méretet a zeolit szerkezete befolyásolja (1. táblázat).

Az indiummal módosított réz zeolitminták röntgen diffraktogramján (4. a, b és c ábra) szintén jól megfigyelhető a réz ionok teljes redukciója. Ezzel párhuzamosan 450 °C-on az indium-oxid redukálódása is befejeződik. Az indium legintenzívebb, (222) ($2\theta = 30,6^\circ$), (400) ($2\theta = 35,5^\circ$) és (440) ($2\theta = 51,1^\circ$) Miller-indexű kristálysíkjához rendelhető reflexiók vonalai egyáltalán nem mutathatók ki ezen a hőmérsékleten. Érthető, hiszen az indium fém ezen a hőmérsékleten folyékony (o.p. 156,4 °C). Azonban a szobahőmérsékletre hűtött minta diffraktogramján sem látszanak In^0 reflexiók. A két fázis redukciója során egy új, Cu_2In sztöchiometriájú intermetallikus fázis alakul ki. A hozzá tartozó ICDD adatbázisból származó kártyaszám: 42-1475. Az új fázis legintenzívebb, (110) Miller-indexű reflexióját a réz vonalának közvetlen közelében láthatjuk. Míg azonban a P-zeolit esetében (4. a ábra) az új fázis jól kimutatható, nagy intenzitású vonalként jelenik meg, az A-zeoliton (4. b ábra) már kisebb mértékben, az X-zeoliton (4. c ábra) pedig egyáltalán nem jelennek meg az intermetallikus vegyület vonalai. Az új fázis részecskeméret meghatározását nem tudtuk pontosan elvégezni, mivel a reflexiók nem jól elkülöníthetők, valamint az intermetallikus fázis legintenzívebb vonala legtöbbször dupla csúccsal jelenik meg, amely még tovább nehezíti a pontos részecskeméret meghatározást. Ennek a csúcscsétválásnak az oka az, hogy az intermetallikus fázis összetétele folyamatosan változik, ahogy a hőmérséklet emelésével egyre több indium oldódik be a redukált réz fázisba. Ilyenkor az alacsonyabb 2θ értékek felé szétváló új csúcs a Cu_2In fázis magasabb indium tartalom miatt c irányban megnövekedett rácsparaméterű, (102) Miller-indexű kristálysíkjához rendelhető reflexiója [130, 131]. Az indiumos minták vizsgálatakor a magas hőmérsékletű diffrakciós mérések végén egy szobahőmérsékletű felvételt is készítettünk, mivel az alacsony olvadáspontja felett a fém indium olvadék fázisban van jelen, amely röntgendiffrakciós módszerrel nem kimutatható. Függetlenül az új fázis megjelenésének mértékétől vagy az indium-oxid vonalainak eltűnésétől, szobahőfokon, tehát az olvadási pont alatt felvett diffraktogramon egyik esetben sem tudtunk szabad fém indium fázist kimutatni. Ez az észlelés arra utalhat, hogy az indium egy része nem vesz részt az ötvözet képzésben, mivel a szerkezetkárosodás után még épen megmaradó mikropórusos zeolit szigetek erős elektrosztatikus terében atomos eloszlásban adszorbeálódhat. A jobb áttekinthetőség és a könnyebb értelmezés miatt ezeket a felvételeket nem szerepeltetjük a 4. ábrán.

A röntgen diffrakció a fém fázisok kialakulásának észlelése mellett alkalmas a hordozó morfológiai tulajdonságainak leírására, illetve azok változásainak nyomon követésére is. A három különböző típusú, de hasonló kémiai összetételű, alacsony Si/Al arányú zeolit hasonló szerkezeti instabilitást mutat a redukatív előkezelési körülmények között. Közismert,

hogy a magas Al-tartalmú zeolitok, mint amelyeket e munka során tanulmányoztunk, nem képesek megőrizni kristályosságukat, hiszen a fém ionok redukciója valamint a jelen lévő víz heterolitikus disszociációja során elkerülhetetlenül a zeolit H-formája alakul ki, ami szerkezetileg instabilis.



4. ábra A Cu P (A), A (B), X (C) és a CuIn P (a), A (b), X (c) zeolit minták röntgen diffraktogramjai, melyek a feltüntetett hőmérsékleteken 30 perc hőn tartás után lettek felvéve.

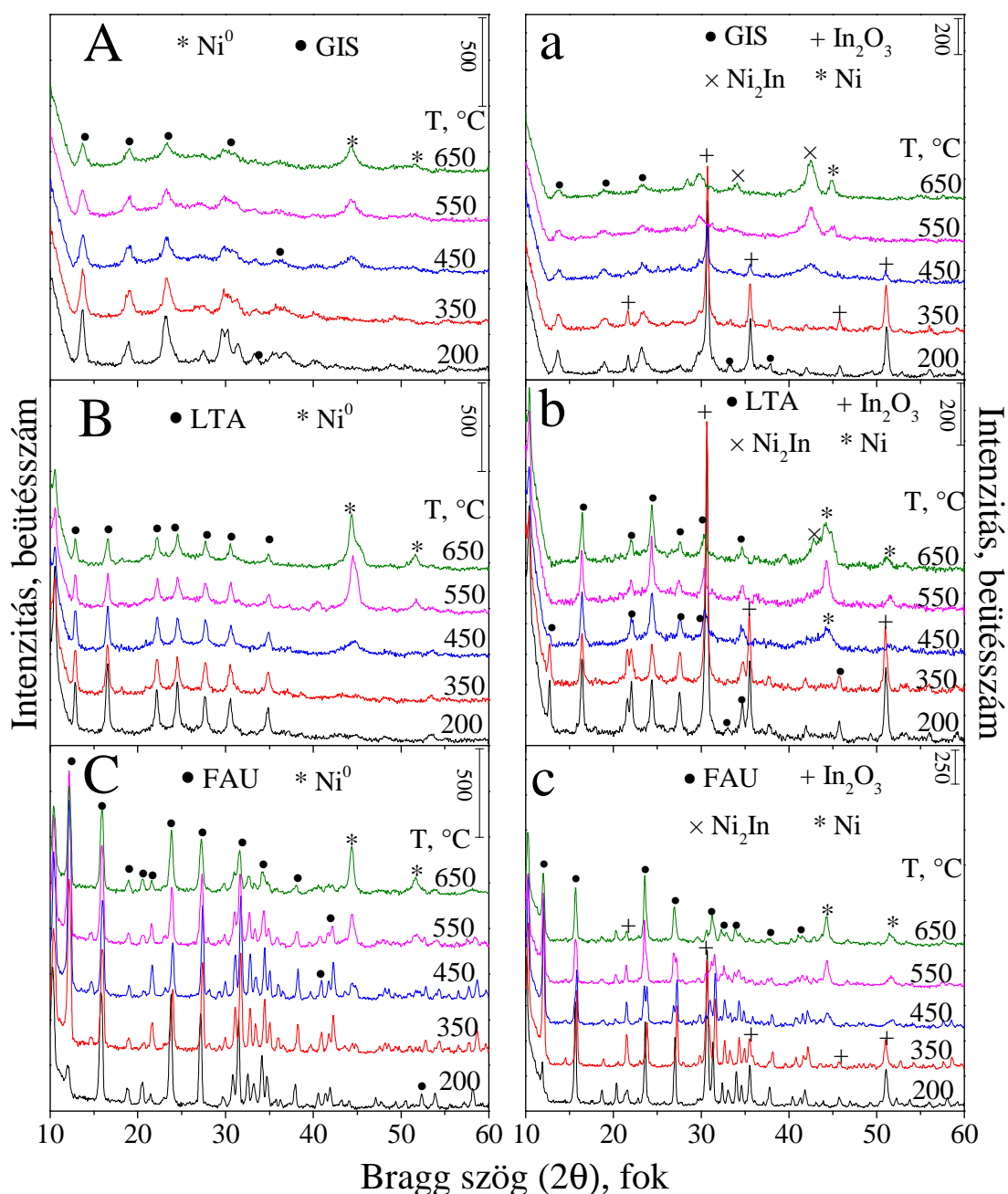
Az 4. ábrán látható, hogy a szerkezeti károsodás mindhárom zeolitnál megfigyelhető, ám annak mértéke különböző. A P-zeolit már 350 °C-on teljesen elveszíti gismondit szerkezetét,

amit a gismondit reflexiók eltűnése jelez. Az A-zeolit más szerkezetű, következésképp a szerkezeti stabilitása is más, mint a P-zeolit. 350 °C-on még felfedezhetők a kristályos A-zeolit vonalai. 450 °C-on az A-zeolit is teljesen röntgen-amorffá válik. A faujasite-típusú X-zeolit képes leginkább kristályos szerkezetének megőrzésére. Egészen 350 °C-ig a zeolithoz rendelhető reflexiók szinte változatlanok, csak 450 °C-ra csökkennek jelentősebb mértékben. Az X-zeolit szerkezet sokkal inkább ellenáll az előkezelés során a hidrotermális körülményeknek, mint a más szerkezetű, de hasonló kémiai összetételű A- vagy P-zeolit.

Mint láttuk, a vizsgált zeolitokban a réz már a katalizátor aktiválás hőmérsékletén teljes mértékben fémmé redukálódik, ezért a zeolit szerkezeti károsodása elkerülhetetlen. Nehezebben redukálható, ezért kevésbé redukálódó fém alkalmazásával a zeolit szerkezet várhatóan nagyobb mértékben megőrződhet. Mint tudjuk, a nikkel magasabb hőmérsékleten redukálható fémmé (negatívabb standard elektródpotenciál: Ni: -0,23V, Cu: +0,34 V), emellett közismerten erősebb hidrogénező aktivitású fém, mint a réz. Így várhatóan a szokásos előkezelési hőmérsékleten alacsonyabb koncentrációban keletkező aktív fémfázis lehet közel olyan aktivitású, mint a teljes mértékben fémes állapotban lévő réz a réztartalmú katalizátorokban. Ebből a megfontolásból a három zeolit nikkel kationokkal ioncserélt formáját is elkészítettük. A Ni-katalizátorok, illetve az indiummal módosított Ni-katalizátorok különböző hőmérsékleten felvett röntgen-diffraktogramjait az 5. ábrán mutatjuk be. 450 °C felett még további két hőmérsékleten is készült felvétel, hogy láthassuk a nikkel redukció mértékének változását a hőmérséklet további emelésével.

450 °C-on a nikkel ionok redukálódása mindhárom nikkel tartalmú zeolitban csak részleges. Az (111) ($2\theta = 44,5^\circ$) és a (200) ($2\theta = 51,9^\circ$) Miller-indexű kristálysíkokhoz rendelhető reflexiók vonalai gyengék. A vonalak intenzitása a hőmérséklet emelésével növekszik, tehát a zeolitokban a nikkel 450 °C-on főleg ionos és kis mennyiségben fémes formában van jelen. A Scherrer-egyenlet segítségével meghatározott fém-nikkel krisztallitok mérete a különböző zeolitokban eltérő (1. táblázat).

Az indium-oxiddal kevert Ni-zeolit mintákon a nikkel redukciója hasonló mértékben és módon zajlik, mint az indium távollétében. A fém nikkelhez rendelhető reflexiók 450 °C-on alacsony intenzitásúak, majd emelve a hőmérsékletet egészen 650 °C-ig egyre intenzívebbek. A hozzáadott indium-oxid vonalai, mint ahogy a réztartalmú mintáknál is tapasztaltuk, a szokásos előkezelési hőmérsékleten eltűnnek, ami a teljes mértékű redukcióra utal. A két fázis párhuzamos redukálódása során egy, a rézzel formálódóhoz hasonló sztöchiometriájú, Ni_2In intermetallikus fázis alakul ki. A hozzá tartozó ICDD kártyaszám: 42-1033.



5. ábra A Ni (A) P, (B) A, (C) X és a NiIn (a) P, (b) A, (c) X zeolit minták röntgen diffraktogramjai, melyek a feltüntetett hőmérsékleteken 30 perc hőn tartás után lettek.

Az új fázis két legjellemzőbb reflexiója (110) ($2\theta = 30,2^\circ$) és (101) ($2\theta = 46,2^\circ$) Miller-indexű kristállysíkjához rendelhető. Ezek intenzitása, vagy egyáltalán megjelenése, a nikkeles mintáknál is erősen függ attól, hogy milyen típusú zeolit az új fázis hordozója. Az intermetallikus fázis detektálhatósága a P-zeoliton legjobb (5. a ábra). Az A-zeolitnál (5. b ábra) a fém nikkell legintenzívebb csúcsa bal oldalán vállként megjelenik ugyan, viszont csak 650°C -on válik igazán láthatóvá, ám ekkor is kisebb, mint a P-zeolit megfelelő csúcsa. Az X-zeolitnál (5. c ábra) egyáltalán nem kimutatható a Ni_2In fázis jelenléte, mint ahogy az

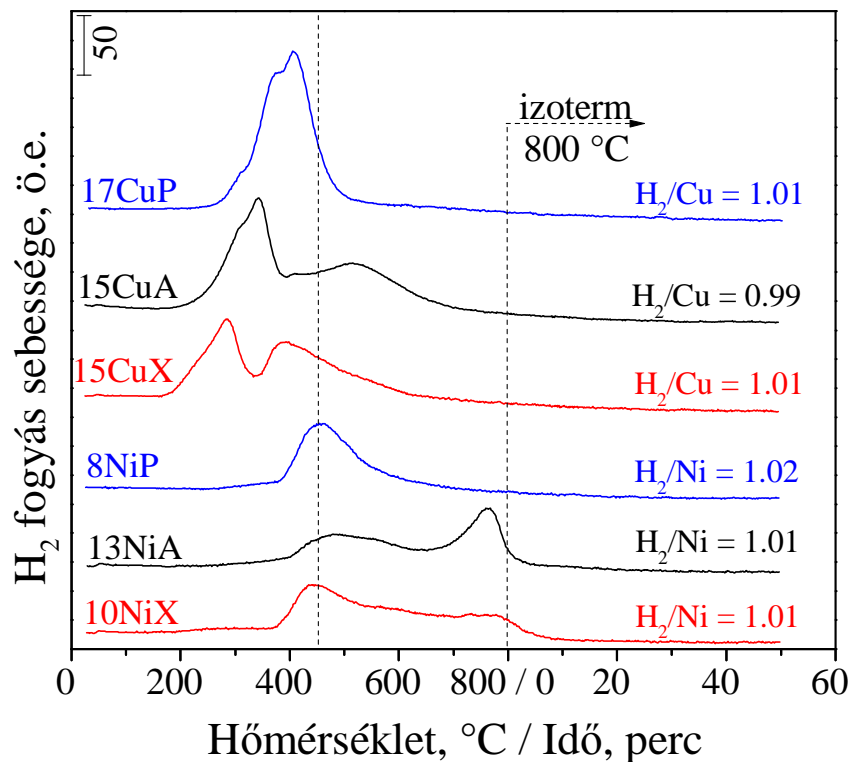
indiummal módosított réz-formánál sem volt megfigyelhető ennél a hordozónál. Mivel a nikkel kevésbé redukálódik, mint a réz, a Ni-zeolit szerkezetek kevésbé károsodtak, mint a Cu-zeolitok. A redukcióra legérzékenyebb P-zeolit is megőrizte még 650 °C-on is a kristályos szerkezetét. A szerkezeti károsodás foka az A-zeoliton kisebb, míg az X-zeolit esetén azt mondhatjuk, hogy a zeolit gyakorlatilag teljes kristályosságot mutat az előkezelés után. Tehát azzal, hogy egy magasabb hőfokon redukálható fémeket alkalmazunk, a kisebb mértékű redukció, következésképp kevesebb Brønsted-savas hely képződése miatt képesek voltunk nagyobb hányadát megőrizni a zeolit kristályos szerkezetének. A Ni-tartalmú minták kristályosságának nagyobb mértékű megmaradása magyarázhatja a Ni_2In tömbfázis kimutathatóságának csökkenését a P, A és X sorrendben, hiszen a képződő indium fém atomok könnyebben eloszolhatnak a zeolit kristályok belsejében. Valószínűsíthetően csak a zeolit kristályokon kívül elhelyezkedő, Ni részecskék külső rétege ötvöződik indiummal, amely azonban hasonló katalitikus hatékonyságot eredményezhet, mint az egész részecske Ni_2In ötvözetű lenne.

A fentebb bemutatott HT-XRD mérések alkalmasak voltak arra, hogy a hidrogénes előkezelés hatására a zeolitokban fellépő szerkezeti változásokat, valamint a fém ionok redukcióját követni tudjuk. A diffrakciós vonalak eltűnéséből vagy megjelenéséből, valamint a csúcsintenzitások változásaiból következtethetünk a redukció vagy a szerkezet összeomlás mértékére. Ahhoz, hogy az említett változásokat számszerűsíthessük, további mérések elvégzésére volt szükség.

A redukció mértékének mennyiségi meghatározására a hőmérséklet-programozott hidrogénes redukciót (H_2 -TPR) alkalmaztuk. Az egyfémes zeolitokon kapott eredményeket a 6. ábrán összegezzük, ahol a hidrogén fogyasztásból adódó csúcsok megmutatják a réz és a nikkel redukciójának hőmérsékletfüggését a különböző zeolitokban. A 450 °C-nál lévő szaggatott vonal a katalitikus reakciók előtt alkalmazott szokásos előkezelési hőmérsékletet mutatja, míg a másik szaggatott vonal a 800 °C-on történő 1 órás hőn-tartást hivatott megjeleníteni. Látható, hogy a réz tartalmú zeolitokon a réz ionok redukálódása már 200 °C körül elkezdődik és a katalitikus reakció előtt alkalmazott előkezelési hőmérséklet elérésekor a redukálódás már befejeződött, a réz legnagyobb része már fém formájába került. A különböző zeolitokon a redukciós csúcsok maximumai valamint azok lefutása és alakja is eltérő a zeolit szerkezetek különbözőségéből és eltérő stabilitásából eredően. A rács szerkezete és stabilitása befolyásolja a redukálhatóságot, de e két jellemző összefüggése egyértelműen nem írható le. Hogy egy vagy két csúcs jelenik meg az azt mutathatja, hogy zeolitokban a fémionok milyen kémiai környezetben helyezkednek el. Valószínű, hogy

alacsonyabb hőmérsékleten a külső felülethez közel kötött fém ionok, míg a magasabb hőmérsékleten a zeolit üregeiben, rejtettebb töltéskompensáló pozícióban lévő ionok redukciós csúcsa jelenik meg. A redukcióval párhuzamosan fellépő teljes mértékű szerkezetkárosodást szenvedő CuP zeoliton egy 400 °C-os maximummal jellemezhető csúcs jelenik meg. A CuA, és a CuX zeolit H₂-TPR görbájén két maximumot láthatunk. A P-zeolit kicsivel 450 °C fölött végződő, egyetlen redukciós csúcsa a szerkezet károsodása miatt könnyebben hozzáférhetővé váló külső felületen lévő ionokra jellemző redukciós csúcs. Az összes Cu²⁺ ion hasonló jellegű redukálódása teljes szerkezeti destrukcióra utal. A redukció szinte teljes mértékben végbe megy az előkezelési hőmérsékleten. A kevésbé összeomló A-zeolit esetén egy intenzívebb, alacsonyabb hőmérsékleten megjelenő csúcsot magasabb hőmérsékleten egy kisebb intenzitású második csúcs követi. Az eredmények alapján valószínűsíthető, hogy a katalitikus reakciót megelőző reduktív kezelés után maradnak ép zeolit kristályok a félig amorf aluminoszilikát szerkezetben. Az X-zeolit TPR görbájén már egy még intenzívebb, a zeolit pórusaiban lévő réz redukációjára jellemző csúcs látható, amely a röntgenmérésekkel jó összhangban utal arra, hogy a zeolitok közül a faujazit-típusú X-zeolit képes megőrizni legnagyobb mértékben a kristályosságát. A teljes hőmérsékleti tartományra fogyott hidrogén mennyisége a réz ionok teljes redukcióját mutatja.

A nikkel tartalmú minták H₂-TPR görbéiből levonható következtetések összhangban vannak a röntgen diffrakciós mérések eredményeivel. Jól mutatják, hogy a nikkel ionok redukciója ugyan megkezdődik 380 °C körül, de messze nem megy végbe 450 °C-ig teljesen, nem úgy, mint a réz tartalmú zeolitoknál a réz redukálódása. A 450 °C-os katalizátor előkezelési hőmérsékleten a zeolit szerkezetek sokkal nagyobb hányada marad meg kristályos formában, ahogy ezt a röntgendiffrakciós mérések bizonyították. A redukálásra legérzékenyebben reagáló P-zeolitnak már a kismértékű redukció is elegendő a zeolit szerkezet nagy részének destrukciójához és szintén csak egy alacsonyabb hőmérsékleten megjelenő csúcs figyelhető meg. Az A- és X-zeolit nikkel formái sokkal inkább ellenállnak a redukció során fellépő szerkezeti károsodásnak és eszerint mindkét esetben láthatunk a zeolit pórusaiban vagy ioncsere pozícióban lévő nikkel kationok redukációjára jellemző csúcsot is. A teljes hőmérséklet tartományban mért hidrogénfogyás mennyisége azt mutatja, hogy a bevitt nikkel ionok teljes mennyisége fémmé redukálható.



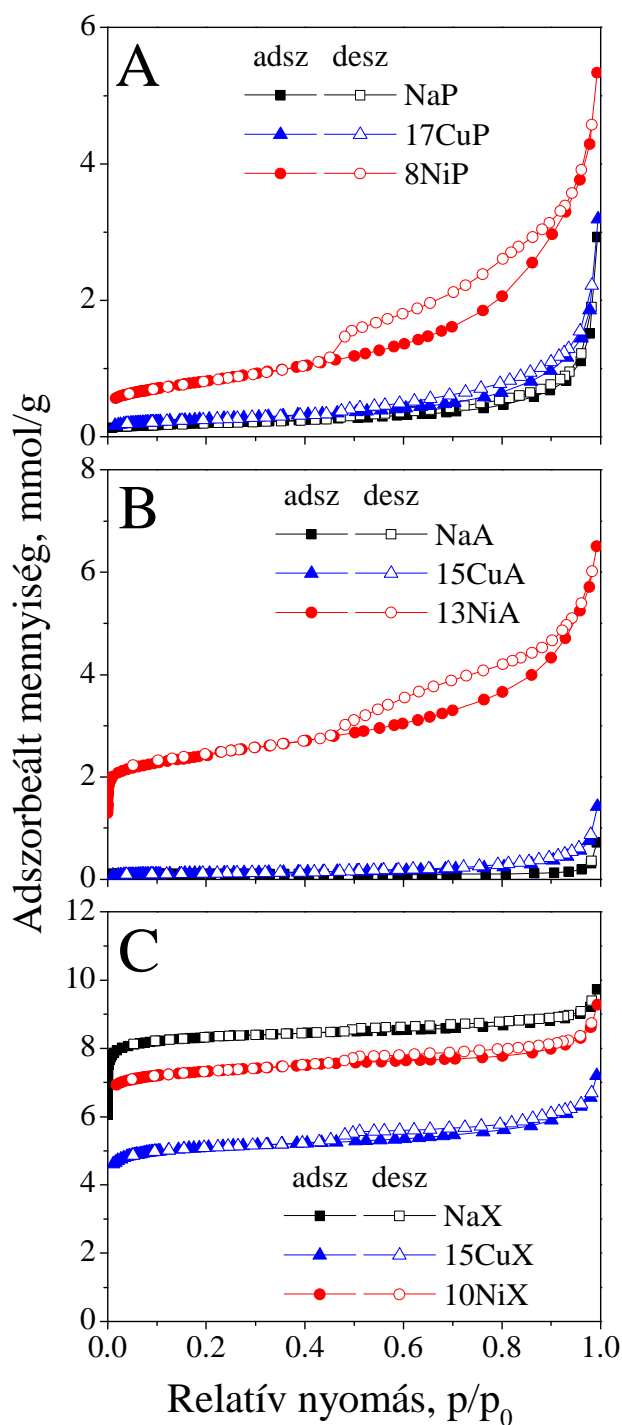
6. ábra Az egyfémes zeolit minták H_2 -TPR görbéi 1 g mintára vonatkoztatva.

A HT-XRD mérések során láthatóvá vált a zeolitokra jellemző röntgendiffrakciós vonalak intenzitásának csökkenéséből vagy eltűnéséből a szerkezeti károsodás. Azonban ebben az esetben is fontos lenne annak mértékét megállapítani. A nitrogén-adszorpciós izotermák felvételével megállapítható, hogy az eredeti mikropórusos térfogat milyen mértékben változik a redukció hatására bekövetkező szerkezetváltozás miatt.

Az 7. ábrán a zeolitok nátrium-, valamint a réz és nikkel ioncserélt, redukált formáinak nitrogén-adszorpciós izotermái hasonlíthatók össze.

A P-zeoliton a nitrogén molekulák csak a külső felületen adszorbeálódhatnak, mivel a nitrogén molekula kritikus átmérője (0,364 nm) nagyobb, mint a zeolit aszimmetrikus pórusnyílásai (0,45 × 0,31 nm). Ezért nem tudunk az adszorpciós kapacitásból vonatkoztatva a kristályosságra következtetni. Az azonban egyértelműen jól látszik, hogy a redukció során bekövetkező szerkezeti károsodás miatt növekszik az adszorbeált mennyiség. Ennek a legvalószínűbb oka az, hogy leginkább a nikkel formán, de a réz formán is a szerkezeti károsodás során amorf, de mezopórusos pórusrendszerű új anyag képződik, melyre a megjelenő hiszterézis hurok utal, és megnövekszik a N_2 számára szabadon hozzáférhető felület. Az A-zeolit pórusaiba a nitrogén behatolását a pórusméret nem akadályozza. Mégsem

kaptunk értékelhető nitrogén-adszorpciós izotermát a Na- és a Cu-formára, holott az irodalomban található pórustelítődésre utaló nitrogén-adszorpciós kapacitás adatokat [132].



7. ábra Az egyféműs zeolitminták nitrogén-adszorpciós izotermái.

A csatornanyílás átmérője csak kevéssel nagyobb, mint N₂-molekula kinetikus átmérője, így a telítéshez több időre és nagyobb nyomáskülönbségre lenne szükség a mikropórusok jelentős

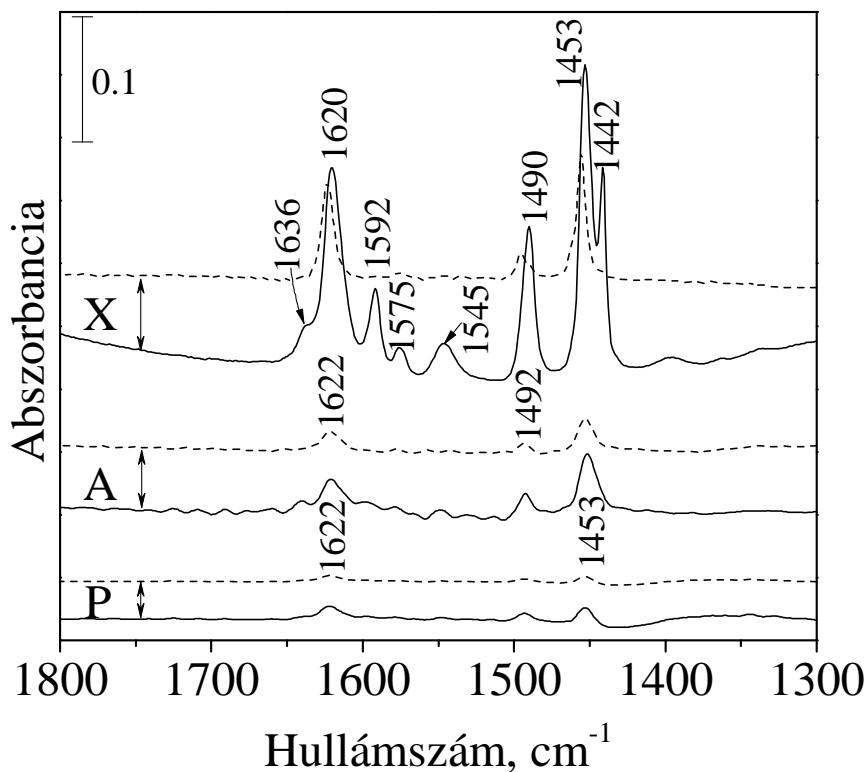
diffúziós ellenállása következtében, mint amit az automatizált mérőberendezés standard működési paraméterei megengedtek. Úgy gondoltuk, hogy a számítógéppel vezérelt világunkban erre a körülményre érdemes felhívni a figyelmet. A kétértékű kationokkal történő ioncsere következtében a csatornanyílások nagy része szabaddá válik és így megnövekszik az adszorpciós kapacitás (lásd NiA). Az előkezelés során elszennvedett szerkezeti károsodás következtében mezopórusok is kialakulnak, az épen marad mikropórusok mellett. Ezzel szemben a CuA esetében ez a hatás eléggé csekély. Teljesen szerkezetét veszítve, az adszorpciós kapacitása kisebb a CuP-ből kapott új anyagnál is. Eltérő prekursorokból eltérő amorf katalizátorok képződnek.

A röntgendiffrakciós mérésekből látható volt, hogy az X-zeolit szerkezeti stabilitása a tanulmányozott zeolitok közül a legnagyobb. Ezt az adszorpciós tulajdonságok is alátámasztják. Az X-zeolit nitrogén-adszorpciós izotermáit összehasonlítva követhető a szerkezeti károsodás folyamata. A CuX-zeolit adszorpciós kapacitása fele annyi, mint a Na-formaé, de még így 4-5-ször annyi, mint a többi mintaé. A nikkel formán adszorbeált nitrogén mennyisége összemérhető a kiindulási Na-forma adszorpciós kapacitásával, ami jól mutatja, hogy a zeolit rács ép maradt a szokványos redukciós kezelés után is.

5.1.3 A zeolitok savassága

A zeolitok savasságának vizsgálatára alkalmazott eljárás az adszorbeált piridin infravörös spektrumának vizsgálata. A dehidratált/dezammonizált NH_4^+ -formájú zeolitok piridin-adszorpciós FT-IR spektrumait a 8. ábrán láthatjuk. A spektrumok eltérő intenzitásai a felülethez kötött piridin mennyiségét mutatják, amelyek a kötőhelyek számától, valamint a piridin és a kötőhely között kialakuló kémiai kötés erősségétől függ. Látható, hogy a gőzfázisú piridin leszívása után 100 °C-on az X-zeolit képes a legtöbb piridint megkötve tartani. Az 1442 és 1592 cm^{-1} -nél megjelenő (ν_{19b}) vegyértékrezgési sávok az épségben megmaradt nanoméretű zeolit szerkezetekben fizisorbeált piridin jelenlétét mutatják, melyek az A- és P-zeolit esetén viszont már nem mutathatók ki. A Lewis-savcentrumokhoz kötődő piridin jellemző vegyértékrezgési sávjai 1453 (ν_{19b}), 1575 ($\nu_{8a,8b}$) és 1620 cm^{-1} (ν_{8a}) körül, szintén az X-zeolit esetén a legintenzívebbek, majd az intenzitásuk folyamatosan csökken az A-zeoliton keresztül haladva a P-zeolit felé. Ugyan ez az intenzitáscsökkenés figyelhető meg a Brønsted-savas centrumokon kialakuló piridínium-ionok 1545 (ν_{8b}) cm^{-1} -nél és a vállként 1636 ($\nu_{8a,8b}$) cm^{-1} -nél megjelenő gyűrűrezgési sávjai esetén is. A 400 °C-os evakuálást követően a Brønsted-savas helyekhez kötött piridin mennyisége gyorsan csökken és csak

Lewis-savcentrumokhoz kötött piridin sávjai jelennek meg, amelyek azt mutatják, hogy a legkisebb mértékben szerkezetét vesztő X-zeolit tartalmazza a legtöbb, de gyenge Brønsted-savas helyet.



8. ábra A dehidratált/dezammonizált NH₄⁺ P-, A- és X zeolitok FT-IR spektrumai piridin adszorpciót követően. Az abszorbanca értékeket 5 mg/cm² lemezvastagságra normalizáltuk. Folytonos vonallal a 100 °C-os, szaggatott vonallal a 400 °C-os evakuálást követően felvett piridin spektrumokat jelöltük.

Az FT-IR eredmények azt mutatják, hogy a három zeolit közül az X-forma az, amelyik a legnagyobb mennyiségű Brønsted-savas hellyel rendelkezhet, azaz a legkisebb mértékben szenved el szerkezeti károsodást a redukció során. Ezek az eredmények jó összhangban vannak a röntgen és a nitrogén-adszorpciós mérések eredményeivel, valamint a később bemutatott katalitikus viselkedéssel.

5.1.4 Az ecetsav hidrokonzverziója Cu és CuIn tartalmú, zeolit alapú katalizátorokon

A termékeloszlás megjelenítésére a legtöbb esetben az ún. halmozott terület diagramot alkalmaztuk. A diagramon a termékelegy mól-százalékos összetételének a változását láthatjuk valamilyen reakcióparaméter függvényében. Szürke színnel kiemeltük a céltermék etanol hozamát.

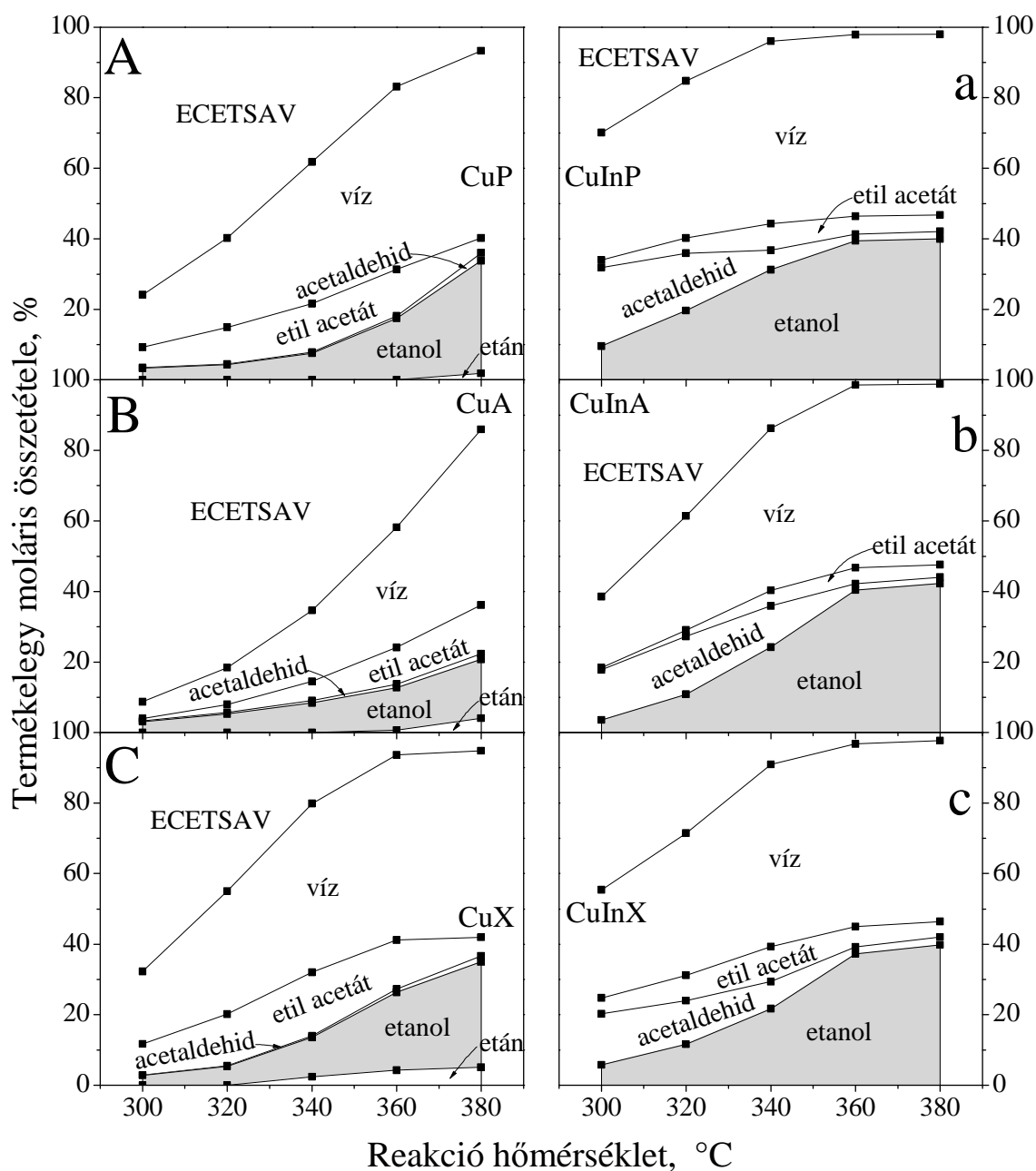
A réz-, illetve réz-indium hordozós katalizátorok aktivitásának és a termékelegy összetételének függését a reakció hőmérséklettől a 9. ábrán szemléltetjük.

Baloldalon a réz-, jobboldalon pedig az indiummal módosított réz-zeolitokon kapott eredményeket láthatjuk. A rézkatalizátorokon a konverzió eltérő mértékben növekszik a reakció hőmérséklettel. A CuP és CuX katalizátorok nagyon hasonló aktivitást mutatnak az ecetsav hidrokonzverziójában, a CuA katalizátor viszont valamelyest kevésbé aktív. Mindhárom esetben az etanol, az acetaldehid és az etil-acetát a fő termékek, amelyek mellett különböző mennyiségben etán is megjelenik a termékelegyben. A konszekutív hidrogénezési folyamat első termékének, az acetaldehidnek a hozama a teljes hőmérséklet tartományban alacsony (9. A, B, C ábra). Az egyes termékek koncentrációja a termék képződési és továbbalakulási reakciójának sebességétől függ. Utóbbiak a reakciólépések belső (intrinsic) sebességi állandójától, továbbá a reaktánsok és a termékek adszorpciós egyensúlyi állandóitól függenek.

Egy konszekutív katalitikus reakcióban az állandósult állapot kialakulása után, minden reakciólépés sebességének egyenlőnek kell lennie (ha feltételezzük, hogy az ad- és deszorpciós lépések egyensúlyban vannak). Így egy képződmény nagy felületi koncentrációja azt jelzi, hogy keletkezése nagy, átalakulása pedig kis sebességi állandóval jellemezhető. Az egyensúlyi acetaldehid koncentráció látszólag független az ecetsav konverziójától és az egyfém és a kétfém katalizátoron is jóval alacsonyabb, mint az etanol koncentrációja. Eszerint az acetaldehid alkohollá történő redukciója sokkal gyorsabb, mint az ecetsav acetaldehid közterméket eredményező hidrogéneződése/dehidratálódása. Oktánsav katalitikus oxigéntelenítésének tanulmányozása során kimutattuk, hogy az oktil-aldehid már ~70 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten teljes mértékben oktil-alkohollá alakul, mint amilyen hőmérsékleten az oktánsav konverziója egyáltalán elindul [133]. Így azon a hőmérsékleten, ahol a sav redukálódik, az aldehid köztermék koncentrációjának alacsonynak kell lennie. Tehát az alkohol hozam csak a sav és az alkohol konverziójától függ.

Az etanol intramolekuláris dehidratációján és az így keletkező etilén köztermék hidrogéneződésén keresztül etán is megjelenik a termékek között magasabb reakció hőmérsékleteken. Mivel magasabb hőmérsékleten a katalizátor sav borítottsága kisebb, az alkohol válik a legnagyobb felületi koncentrációban jelen lévő adszorbeált képződménnyé és az alkohol dehidratációja válik a konszekutív reakció sebesség-meghatározó lépésévé. Az alkohol dehidratációja alkéné leginkább Brønsted-savas katalizátoron alkoxónium-, és karbénium-ion átmeneti állapotokon keresztül megy végbe. Az alkoxónium-ion lead egy

víz molekulát, karbénium-ion lesz belőle, amely ezután protont ad át a katalizátornak és az így keletkező alkén deszorbeálódik a felületről (E1 mechanizmus) [134, 135, 136, 137].



9. ábra A réz és az indiummal módosított réz zeolit katalizátort elhagyó termékelegy összetételének alakulása a reakció hőmérséklet függvényében. Az ecetsav térsűrűsége 1 h^{-1} . A hidrogén parciális nyomása 18,9 bar, az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

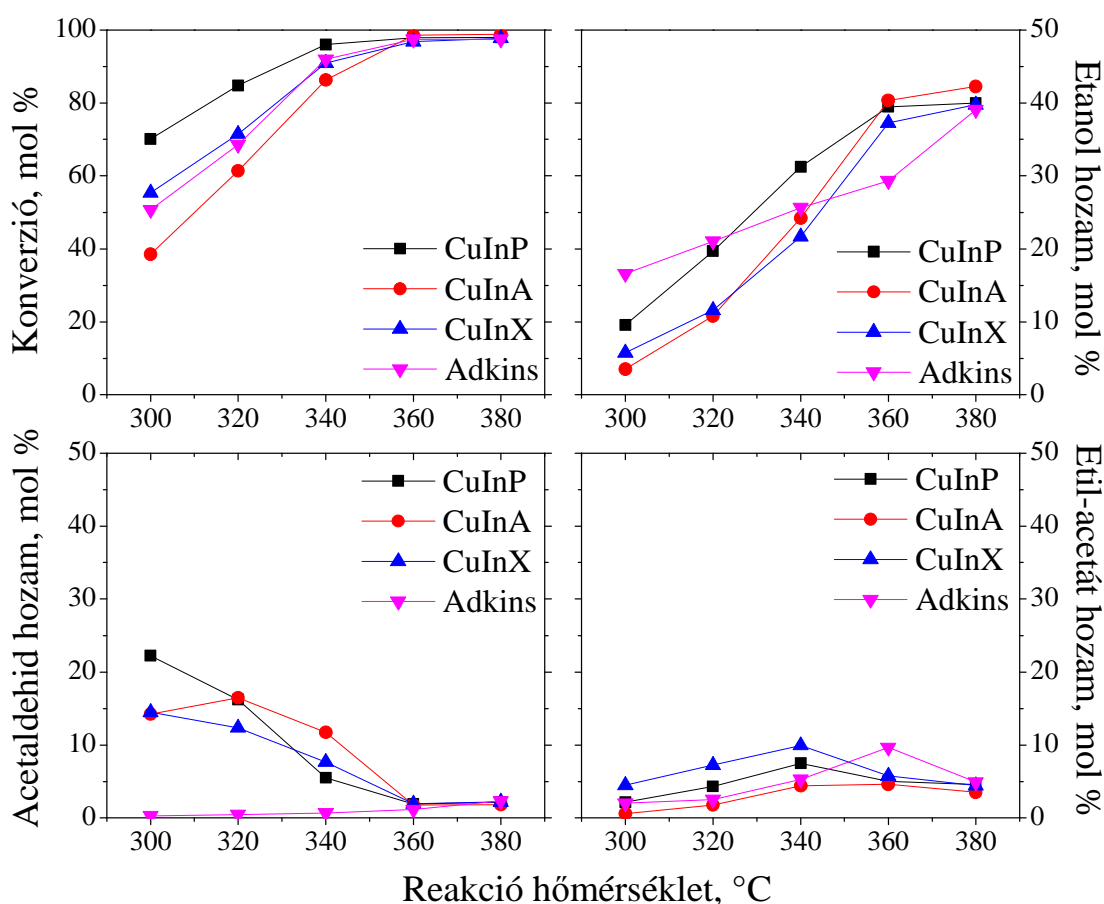
A magas hőmérsékletű evakuálás során az X-zeolit elveszíti a Brønsted-savas helyeinek nagy részét (8. ábra). Nem kizárható, hogy a reaktáns eleggyel való érintkezése során Lewis-savas helyekből Brønsted-savas helyek jönnek létre, azaz az előbb leírt

E1-es mechanizmus lehetséges útja az alkén képződésnek. A legnagyobb mértékben szerkezetét vesztő P-zeoliton is megjelenik etán a termékek között (a legkisebb mennyiségben) holott az összes kimutatható Brønsted-savas helyét elveszíti. A 8. ábráról látható, hogy mindegyik zeolitnak vannak Lewis-savas alakulatai, amelyek magasabb hőmérsékleten is kimutathatóak. Egy savas helynek kell, hogy legyen egy bázikus párja. Az alkohol dehidratációja végbe mehet Lewis-sav/bázispáron is $[Al^{3+} O^{2-}]$ [138, 139]. Az alkének két másik lehetséges mechanizmus szerint is képződhetnek. Az ún. E₁cB eliminációs reakcióban egy karbanion köztiterméken keresztül, míg az ún. E2-es mechanizmus esetén egy lépésben, ionos köztitermék képződése nélkül eliminálódik egy proton és egy hidroxil csoport az alkohol molekuláról. Az imént taglalt lehetséges reakciókban képződő etilén azonban nem volt kimutatható a termékek között, mivel a nagy savkonverzió esetén a sav borítottsága alacsony, amely kedvez az etilén és a redukciójához szükséges hidrogén együttes adszorpciójának és az etán képződésének.

Az etil-acetát melléktermék két lehetséges reakcióúton képződhet. Egyrészt keletkezhet az ecetsav reaktáns és a termék etanol reakcióján keresztül (Fischer) vagy két acetaldehid molekula reakciójában (Tishchenko). Látható, hogy az etil-acetát képződése inkább az ecetsav és az etanol koncentrációjától függ, mintsem az acetaldehidétől. Ahol kevés az etanol és az ecetsav, ott az etil-acetát hozam is alacsony. Emelve a hőmérsékletet egyre több ecetsav alakul át és a képződő termék etanol reakcióba lépve a reaktánssal etil-acetátot képez. A hozama egy maximumon megy át, mivel a hőmérséklet további emelése az etil-acetát etanollá történő hidrogéneződése válik kedvezményezetté, ezáltal megnövelve az etanol hozamát.

Az indium-oxid hozzáadása nagymértékben befolyásolja a Cu-zeolit katalizátorok szelektivitását és aktivitását is. A kétfémes katalizátorokon az alkohol hozam nagymértékben megnő az egyfémeshez képest, már egészen alacsony hőmérsékleten is (9. a, b, c ábra). Mindeközben az etán képződése teljes mértékben visszaszorul és még a legmagasabb hőmérsékleten sem jelenik meg a termékek között. Érdekes, hogy amíg az egyfémes zeolitokon az acetaldehid - a lépésről lépésre történő hidrogénezés reakcióút első köztiterméke - alig volt kimutatható, addig alacsony hőmérsékleten nagy mennyiségben jelenik meg a termékek között. Az indium hozzáadása tehát nagymértékben lecsökkenti a katalizátor aldehid hidrogénező aktivitását. Szembeszökő változás, hogy az etil-acetát hozama körülbelül a felére csökken. Úgy tűnik az indium hozzáadásával a még meglévő savas helyek lemergeződnek, ezáltal lecsökkentve az olefinek és az észterek képződését katalizáló aktív alakulatok számát.

Az iparban zsíralkoholok előállítására széles körben alkalmazott, hagyományos Adkins-típusú réz-kromit (72 tömeg % CuCr_2O_4 28 tömeg % CuO) katalizátor aktivitását és a képződő fő termékek hozamát hasonlítottuk össze a 10. ábrán az általunk előállított, indiummal módosított, réztartalmú zeolitokéval. A konverziós görbe jól mutatja, hogy az új-típusú, zeolit hordozós kétfémes katalizátorok aktivitása jól összemérhető az ipari katalizátoréval. Az etanol hozamairól ugyanez mondható el, sőt 340 °C felett az indiummal módosított zeolit hordozós mintákon magasabb etanol kitermelés érhető el. Az acetaldehid köztermék alkohollá alakulása a hőmérséklet emelésével jelentős mértékben felgyorsul.



10. ábra Az indiummal módosított réz tartalmú zeolit katalizátorok és az ipari Adkins katalizátor aktivitásainak és a fő termékek hozamainak alakulása a reakció hőmérséklet függvényében. Az ecetsav térsebessége 1 h^{-1} . A hidrogén parciális nyomása 18,9 bar, az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

Kivétel ez alól az Adkins katalizátor, ahol csak magasabb hőmérsékleten jelenik meg csekély mennyiségben az acetaldehid. Összességében nézve az ipari katalizátor a legszelektívebb etanolra nézve, hiszen azon keletkezik a legkevesebb közti-, illetve melléktermék, ami nem meglepő, tekintettel arra, hogy már hosszú évtizedek óta tökéletesített ipari katalizátorról van

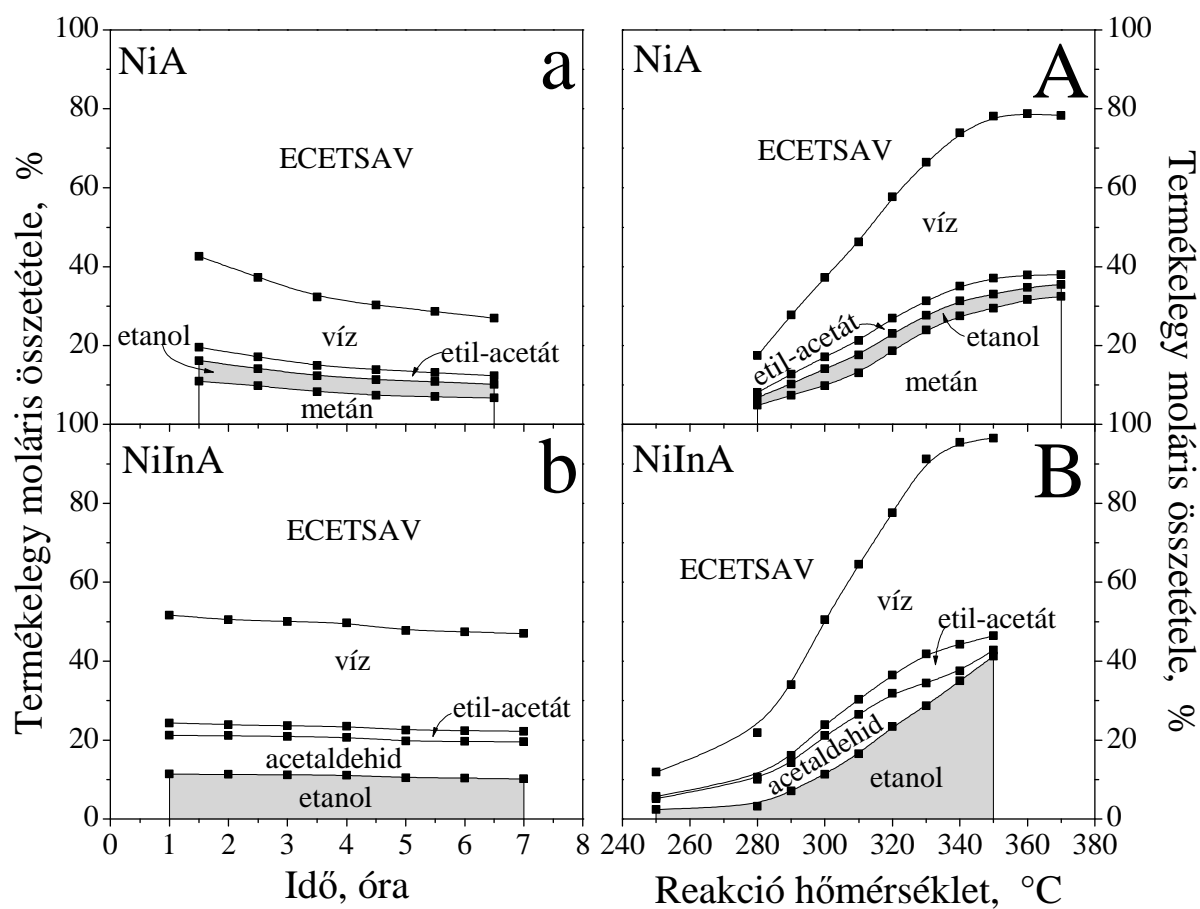
szó. A katalitikus viselkedés és a termékszelektivitások alapján azt mondhatjuk, hogy sikerült olyan, az ipari katalizátorral összemérhető, sőt bizonyos reakciókörülmények között az ipari katalizátor aktivitását és alkohol szelektivitását felülmúló új-típusú, kétfémes katalizátorokat előállítanunk, amelyek alkalmasak lehetnek a krómtartalma miatt kevésbé környezetbarát, elavult Adkins katalizátorok kiváltására.

5.1.5 Az ecetsav hidrokonzverziója Ni-, illetve a NiIn tartalmú zeolit katalizátorokon

Az indiummal módosított réztartalmú zeolitok magas alkohol hozam mellett nagy aktivitással képesek az ecetsav átalakítására. A réz teljes redukciója eredményeképp kialakuló H-zeolitok szerkezete eltérő mértékben, de kivétel nélkül erősen károsodott. A kristályos, nagy felületű hordozóból az eredeti szerkezeti elemeket kisebb-nagyobb mennyiségben tartalmazó amorf, kis felületű hordozó jön létre. A zeolitba becserélt nikkell kationok sokkal magasabb hőfokon redukálhatóak fém nikkellé, ugyanakkor aktívabb hidrogénező katalizátor, mint a réz. 450 °C-on a még csekély mértékű nikkell redukció miatt a zeolit szerkezetének sokkal kisebb hányada alakul H-formává és omlik össze a katalizátor előkezelése során. Azonban a kisebb koncentrációban képződött fém nikkell is elegendő lehet a magasabb aktivitása miatt az ecetsav hatékony hidrokonzverziójához.

A H₂-TPR mérések bizonyították, hogy nikkell redukciója épphogy csak megkezdődik a katalizátor szokványos előkezelési hőmérsékleten és messze nem válik teljessé, mint a réz redukálódása hasonló körülmények között (6. ábra). Következésképpen a nikkell tartalmú zeolitok szerkezetének károsodása előkezeléskor sokkal kisebb, mint a réz zeolitoké (4., 5., 7. ábra).

A feltételezésünk bebizonyosodott, hogy a kevesebb fém nikkell fázis képes azonos vagy akár jobb konzverzióval átalakítani az ecetsavat, mint a nagyobb mennyiségű fém réz fázis tette. A réz és a nikkell katalizátorok szelektivitása merőben eltérő. Amíg a réz tartalmú mintákon a lépésről-lépésre történő hidrogénezés/dehidratálás a domináns reakcióút, addig a nikkellformákon a hidrodekarbonilezés a kedvezményezett reakció. Mindhárom zeolithordozós Ni katalizátor nagyon hasonló aktivitást és termékeloszlást mutat, azonban az etanol helyett metán a fő termék. A metán mellett CO is képződik, azonban a teljes hőmérséklet tartományban a fém nikkell erősen katalizálja annak metánná hidrogéneződését. Az egyfémes, illetve kétfémes nikkellformák aktivitása és a kapott termékeloszlások az erősen eltérő szerkezetű prekursorok természetétől függetlenül alig térnek el egymástól. Ezért a 11. ábrán csak az A-zeoliton kapott eredményeket mutatjuk be.

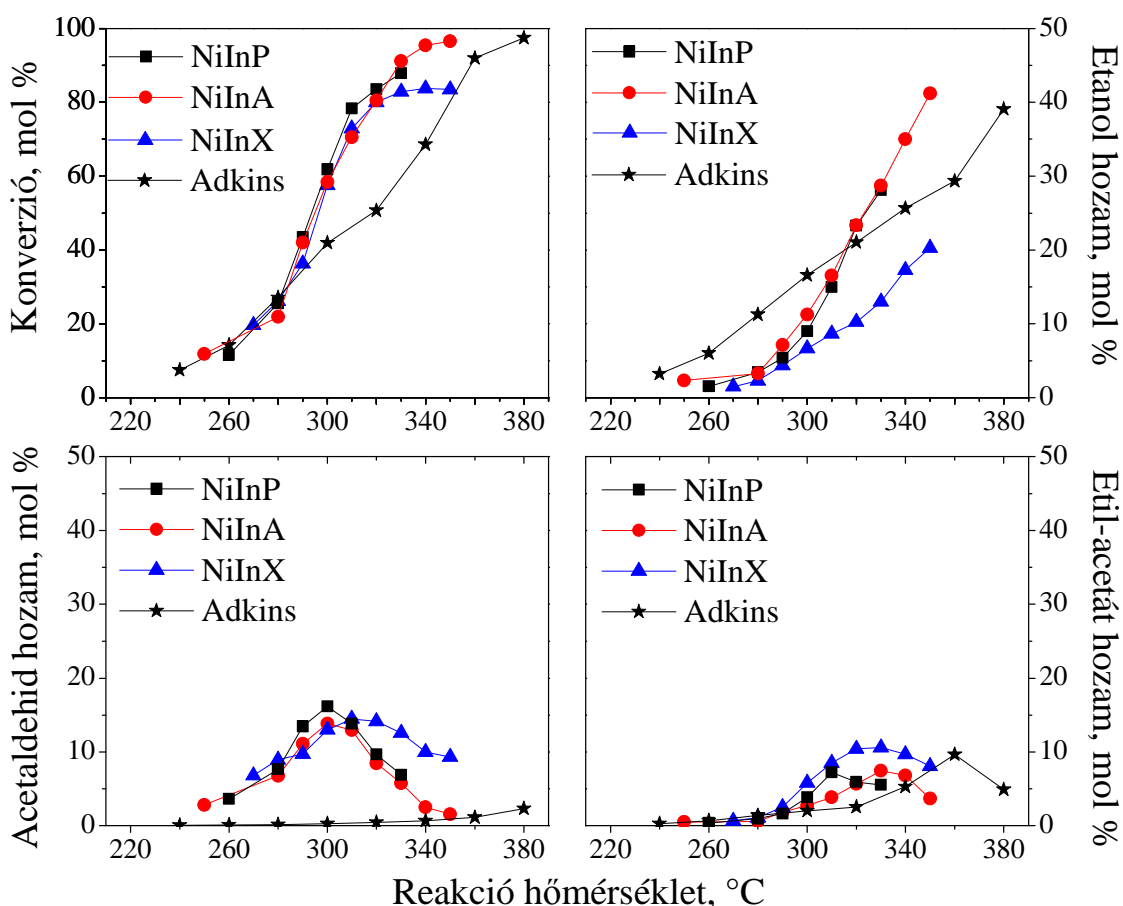


11. ábra Az egyfémű és az indiummal módosított NiA katalizátor termékegy összetételének alakulása a reakcióidő függvényében 300 °C-on, valamint a reakció hőmérséklet függvényében. Az ecetsav térsűrűsége 1 h⁻¹. A hidrogén parciális nyomása 18,9 bar, az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

A NiA-zeoliton az ecetsav hidrodekarbonilezése során képződő metán mellett a lépésről-lépésre történő hidrogénezés/dehidratálás útján kisebb mennyiségben etanol és etil-acetát is képződik, mint fő termék. A két reakció versenyez egymással, azonban emelve a hőmérsékletet a hidrodekarbonilezés/CO hidrogénezés válik dominánssá, szelektíven metánt termelve. Az egyfémű réz-zeoliton a köztitermék acetaldehid nagyon kis mennyiségben képződött, nikkel-zeoliton viszont egyáltalán nem kimutatható termék. Úgy tűnik a nikkel hatékonyabban képes az ecetsav acetaldehiddé redukálására. Az aktivitás időben csökken. A katalizátor aktivitása kb. 30 %-kal esik vissza a reakció elején mért értékről.

Az indium hozzáadása a réz esetén tapasztaltnál jóval drasztikusabb változást okoz. A konverzió megnő, már 20-30 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten elérhető az ecetsav közel 100 %-os átalakítása. Az indium jelenléte új reakcióútra tereli az átalakulást. A szénláncot daraboló hidrodekarbonilezés helyett a lépésről-lépésre történő redukciós reakcióút válik

dominánssá, és az ecetsavból szelektíven etanol keletkezik. Megjelenik a termékek között az acetaldehid és az etil-acetát is, azonban magas hőmérsékleten mindkét melléktermék hozama lecsökken az etanol javára. Fontos megjegyezni, hogy a második fém jelenléte nem csak az aktivitást és az alkohol szelektivitást növelte meg nagymértékben, de a katalizátorok fáradásának mértékét is minimalizálta.



12. ábra Az indiummal módosított nikkeltartalmú zeolit katalizátorok és az ipari Adkins katalizátor aktivitásainak és a fő termékek hozamainak alakulása a reakció hőmérséklet függvényében. Az ecetsav térsűrűsége 1 h^{-1} . A hidrogén parciális nyomása 18,9 bar, az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

Összehasonlítva az indiummal módosított nikkeltartalmú zeolitokon kapott konverziókat és a fő termékek hozamait az Adkins katalizátor megfelelő jellemzőivel látható, hogy az A- és P-zeolit katalizátor aktivitása és etanol hozama 300 °C feletti hőmérséklet tartományban felülmúlja az ipari mintán kapott értékeket (12. ábra). Nem meglepő módon kivételt képez a NiX zeolit, amely majdnem teljesen megőrzi eredeti kristályos szerkezetét.

Az előző fejezetben tapasztaltakhoz hasonlóan acetaldehid közttértermék keletkezése Adkins katalizátoron nem tapasztalható. Ahol kevés az etanol mennyisége, ott az etil-acetát

hozam is alacsony. Ahogy egyre több acetaldehid hidrogéneződik etanollá, úgy növekszik az acetát mennyisége is. Magasabb hőmérsékleten azonban az etil-acetát hydrogenolizálható/hidrogénezhető etanollá, tovább növelve az utóbbi hozamát. Az indiummal módosított nikkel zeolitok közül itt is a szerkezetét csaknem teljes mértékben megőrző X-zeolitt bizonyult a kevésbé aktív katalizátornak. Úgy tűnik, a szerkezet megővésének nincs semmilyen pozitív hatása az aktivitásra vagy az alkohol szelektivitásra, hiszen az aktív fémrészecskék nem férnek a mikropórusokba, a zeolitkristályok felületén alakulnak ki. A katalitikus viselkedésére a hordozóként jelenlévő, Brønsted-savas helyeket tartalmazó zeolit, csak a termék alkohol dehidratációjával gyakorolhat hatást, ami az etanol előállítás szempontjából nem kívánatos.

5.2 Az Al_2O_3 és a SiO_2 (CAB-O-SIL, SBA-15) hordozós katalizátorokon kapott eredmények

Az előző fejezetben a zeolit hordozós katalizátorokon bemutattuk, hogy az indiummal módosított minták jó aktivitással és kedvező alkohol szelektivitással képesek az ecetsav átalakítására. A leghatékonyabbnak azok bizonyultak, amelyek kristályszerkezete nem volt képes ellenállni az előkezelési körülmények során bekövetkező változásoknak. A kristályos szerkezetből egy részben vagy teljesen amorf, az eredeti építőelemek töredékét tartalmazó alumínium-szilikát alakult ki. A következőkben a zeolit szerkezet alkotóelemeinek két oxidját, az alumínium-oxidot (Al_2O_3) és szilícium-dioxidot (SiO_2) alkalmaztuk, mint az aktív fémfázisok hordozóit és hasonlítottuk össze viselkedésüket az ecetsav átalakításában. Többféle SiO_2 hordozót is vizsgáltunk, ezek két jellegzetes képviselőjét mutatjuk be. A kétféle szilícium-dioxidos hordozó jelölését a következőképpen jelöljük:

- SiO_2 (I) (CAB-O-SIL) – rendezetlen, amorf
- SiO_2 (II) (SBA-15) – nagymértékben rendezett

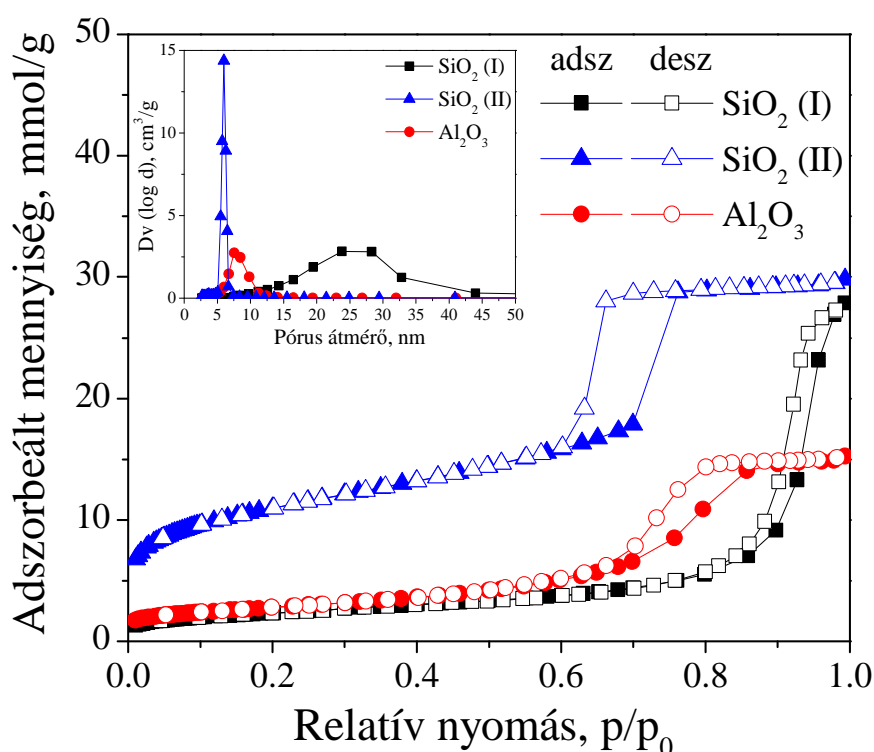
5.2.1 A katalizátorminták kémiai összetétele

Az impregnálás során az alapfémek (Cu, Ni) oldatainak koncentrációját úgy állítottuk be, hogy a redukált katalizátoron a mennyiségük ~9 tömeg % legyen. A SiO_2 hordozókat már csak az aktívabbnak bizonyult nikkellel impregnáltuk. Az indiummal módosított, kétfémes minták előállítása során annyi In_2O_3 -ot kevertünk a már kész egyfémes mintához, hogy a Cu/In és Ni/In mól arány 2 legyen, amellyel a jellemzően képződő Cu_2In és a Ni_2In intermetallikus fázisok moláris összetételét biztosíthattuk. Az elemanalízis vizsgálatok (ICP-OES) igazolták, hogy a fémtartalmakat sikerült $\pm 2\%$ eltéréssel a kívánt értékekre beállítani.

5.2.2 A katalizátorminták morfológiája

A nitrogén adszorpciós izotermákon magasabb relatív nyomásnál megjelenő hiszterézis hurok jelenlétéből és a BJH módszerrel meghatározott pórusméret eloszlásból látható, hogy az alumínium-oxid és mindkét szilícium-dioxid mezopórusos anyag (13. ábra). Az Al_2O_3 és a SiO_2 (I) hordozó fajlagos felülete közel egyforma (199 és $200 \text{ m}^2/\text{g}$) viszont a pórusméret

eloszlásuk nagymértékben eltér egymástól. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozóban az 5-11 nm átmérőjű pórusokból van a legtöbb. A leggyakoribb pórusátmérő 8 nm. A SiO_2 (I) pórusméret eloszlási görbéje szintén unimodális, viszont a maximuma jóval nagyobb pórusátmérőnél, 27 nm környékén jelentkezik és az eloszlásgörbe sokkal szélesebb (10-50 nm). Tehát a SiO_2 (I) jóval tágabb mezopórusokat tartalmaz, mint az alumínium-oxid. Az előkezelés során a hordozó szerkezete alapvetően befolyásolja az aktív fémfázis kialakulását és ez által annak tulajdonságait. A katalitikus reakció során az anyagtranszportra is nagy hatása van, hiszen a tágabb pórusokban kisebb a diffúziós gátlás. Előnyös, ha nem a reaktáns és a termékek pórusdiffúziója a katalitikus átalakulás sebesség-meghatározó részfolyamata.

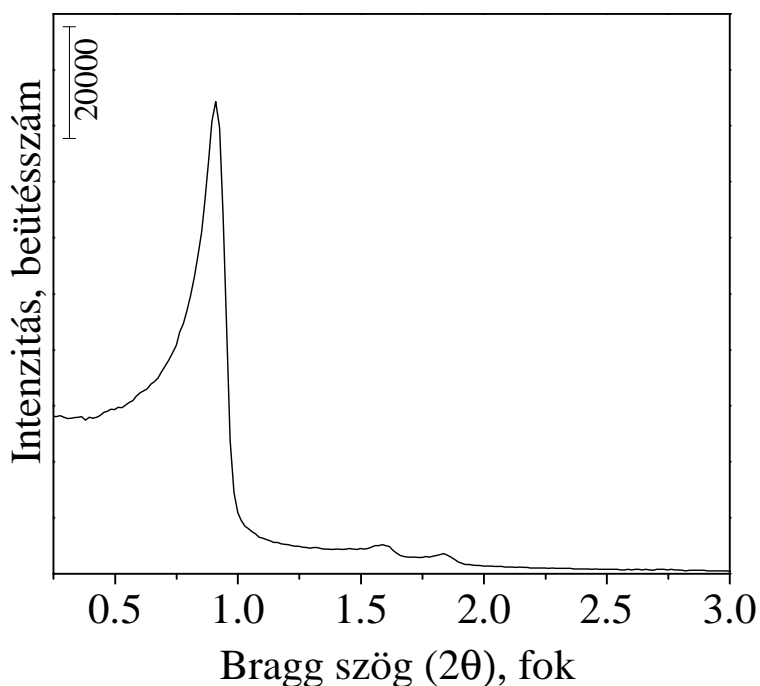


13. ábra A kiindulási Al_2O_3 , a SiO_2 (I) és a SiO_2 (II) típusú hordozók ad- és deszorpciós izotermái, valamint a BJH módszerrel meghatározott pórusméret eloszlásai.

Az SiO_2 (II) hengeres, egységes méretű, hexagonális elrendezésű csatornákat tartalmazó mezopórusos anyag. A pórusok 6 nm átmérőjűek. Az adszorpciós izotermája IV-es típusú. Felülete sokszorososa (840 m²/g) a fentebb említett hordozókéénak.

A 14. ábrán látható a SiO_2 (II) jelű SBA-15 anyagról készített kisszögű röntgenfelvétel. Az ilyen anyagokra jellemzően a párhuzamos szilikátcsővek adnak kis Bragg-szögeknél néhány hexagonális szimmetriájú szerkezetként indexelhető reflexiót. A legintenzívebb

(100) ($2\theta = 0,9^\circ$) Miller-indexű reflexió bizonyítja, hogy a szintézis során sikerült a hexagonális mezopórusos szerkezetet kialakítani.

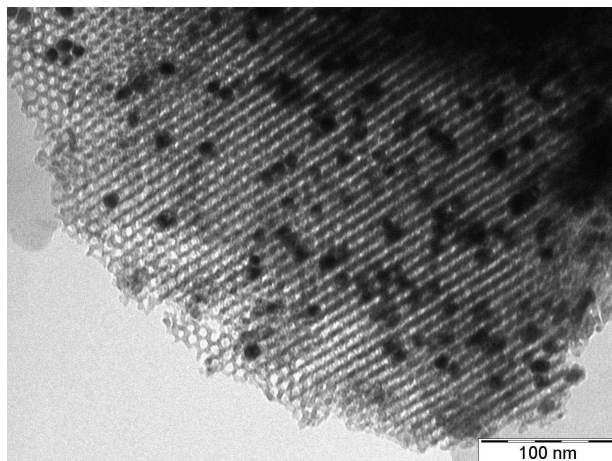


14. ábra A SiO_2 (II) hordozó kisszögű röntgen diffraktogramja

Mivel alapvető megfontolás volt egy nagy felületű, jól definiált szerkezetű szilícium-dioxid hordozós minta vizsgálata és összehasonlítása egy eltérő szerkezetű, de hasonló kémiai összetételű anyagével, fontos volt megbizonyosodni, hogy a szerkezete ellenáll-e az ecetsav hidrokonzverzió során kialakuló hidrotermális körülményeknek. Ezt ellenőrizendő, az ecetsav hidrogénező átalakításában használt, Ni/SiO_2 (II) katalizátort transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk meg (15. ábra). A 36000-szeres nagyítású képen jól látszik, hogy az SBA-15 szerkezet teljesen ép marad. A kialakult és rögzült fémrészecskék szintereződése sem tudott lejátszódni.

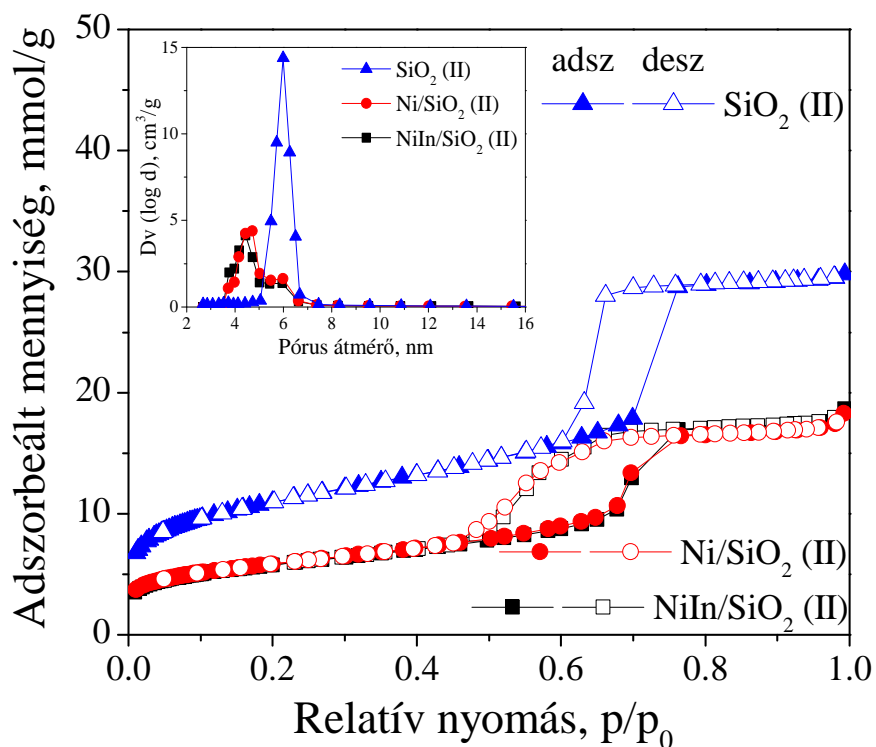
Az előkezelt egy-, illetve kétfémes Al_2O_3 és SiO_2 (I) hordozós minták izotermái szinte teljes átfedésben vannak a hordozó izotermájával, ami azt jelenti, hogy sem az egy-, sem a kétkomponensű fémrészecskék kialakulása nem befolyásolja számottevő mértékben a hordozók pórusrendszerét (2. táblázat). Ezzel szemben a nikkel felvitele a SiO_2 (II) hordozóra nagymértékben lecsökkenti a mezopórusok hozzáférhető térfogatát és felületet (16. ábra).

A Ni részecskék kialakítása után mért fajlagos felület értéke a kiindulási felület értékének közel felére, $475 \text{ m}^2/\text{g}$ értékre csökkent és a pórusméret eloszlás görbe maximuma is alacsonyabb érték felé tolódott.



15. ábra A Ni/SiO₂ (II) hordozós minta katalitikus reakció után készített TEM felvétele

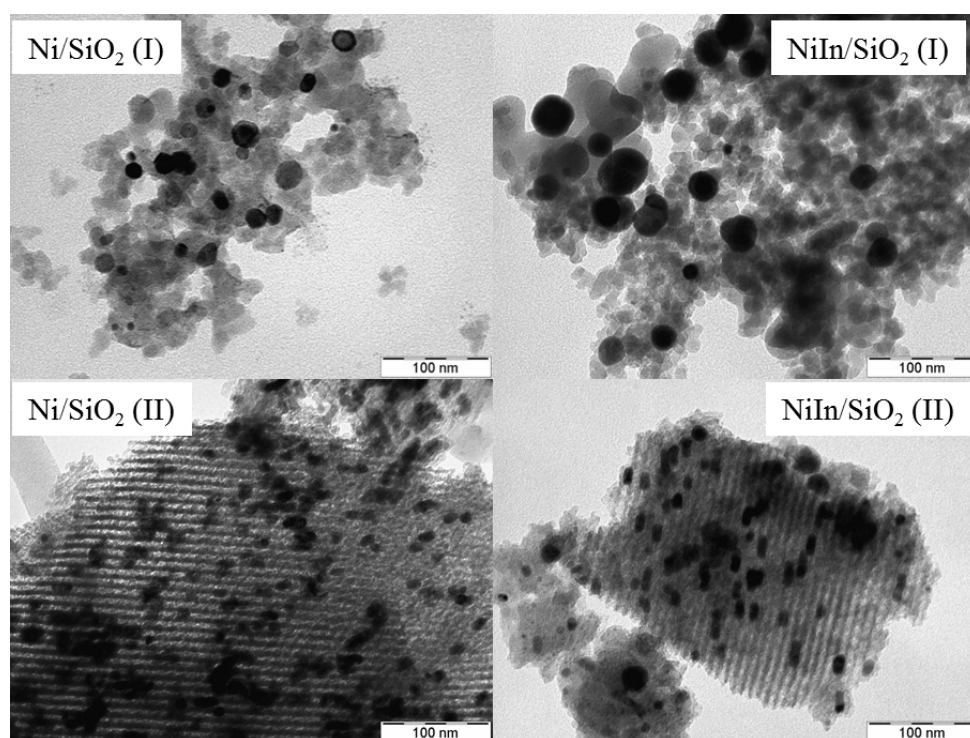
Az SiO₂ (II) hordozós fémkatalizátorok adszorpciós kapacitása még így is magasabb a többi hordozós fémkatalizátorénál. A második fém, az indium hozzáadása számottevően nem befolyásolja sem az anyag adszorpciós tulajdonságait (468 m²/g) sem a pórusok méretét.



16. ábra A kiindulási és a nikkellel módosított SiO₂ (II) katalizátorok ad- és deszorpciós izotermái, valamint a BJH módszerrel meghatározott pórusméret eloszlásai.

A SiO₂ hordozók szerkezeti különbségeit és rajtuk a fém részecskéket megfigyelhetjük a róluk készült TEM képeken, 36000-szeres nagyításban (17. ábra). Látható, hogy az

aerogél /SiO₂ (I)/ elsődleges szilícium-dioxid nanorészecskék agglomerációjával létrejött anyag, míg az SBA-15 /SiO₂ (II)/ egységes méretű, hengeres csatornákat párhuzamos elrendezésben tartalmazó hordozó. A redukciós előkezelés során viszonylag egyenletes eloszlásban kialakuló fém részecskék átlagos mérete a SiO₂ (I) esetén ~20-30 nm, míg a SiO₂ (II) esetén ~10-15 nm. Látható, hogy a szabályos szerkezetű SiO₂ (II) katalizátor esetén a szemcsék legnagyobb része a hengerek belsejében alakul ki, felvéve annak alakját és ezáltal eltömítve a pórusokat. A nagy felületcsökkenés ebből az effektusból ered. Ez a megfigyelés fontos a katalízis szempontjából, hiszen az aktív fémfelületnek sokkal kisebb hányada (a hengeres szemcsék két vége) tud részt venni a reakcióban. Indium hozzáadásával a részecskék méretének növekedése figyelhető meg, azonban a sztérikus gátlás miatt ez csak hosszirányban történhet meg. A „laza” szerkezetű SiO₂ (I) hordozó esetében is megfigyelhető a részecskék méretének megnövekedése az indium hozzáadásával. Itt a szemcsék kialakulásának semmilyen fizikai gátja nincs. A hordozó textúrájából adódóan a lazán kapcsolódó szilícium-dioxid szemcséken kialakított fém szemcsék csaknem teljes felülete akadálytalanul hozzáférhető és feltehetően a reaktánsok és a termékek pórusdiffúziós gátlása is elhanyagolható.



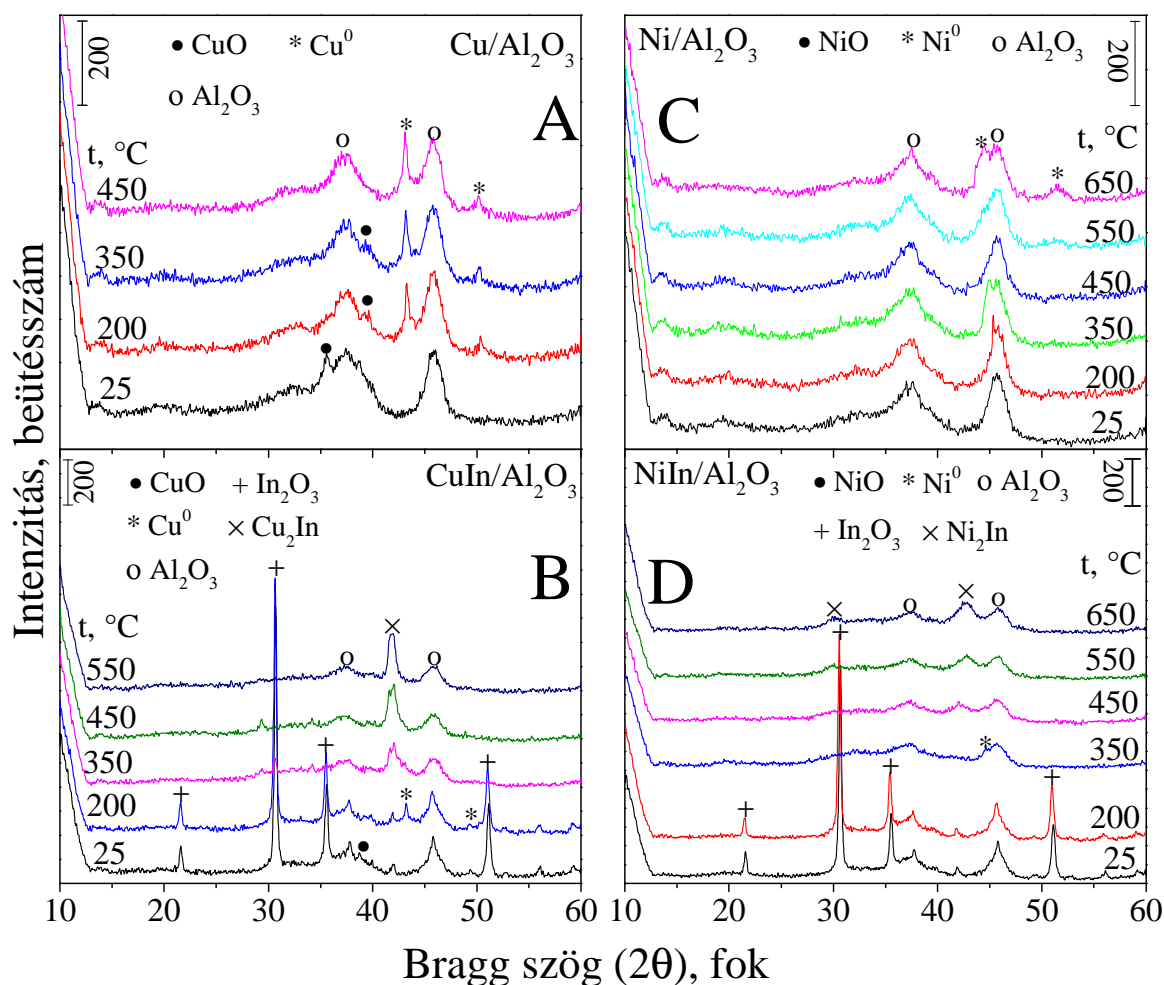
17. ábra Az egy-, illetve kétfémes hidrogénnel előkezelt SiO₂ hordozós katalizátorok TEM felvételei

5.2.3 Az aktív fémrészecskék kialakulásának nyomon követése magas hőmérsékletű röntgendiffrakciós vizsgálatokkal

A 18. ábrán az Al_2O_3 hordozós réz- (A), illetve nikkel (B), valamint azok indiummal módosított változatainak (C, D) magas hőmérsékletű röntgen diffraktogramjai láthatók a hidrogénes redukció hőmérsékletének függvényében. Az Al_2O_3 hordozó esetén a réz redukciója már 200 °C-on majdnem teljes mértékben végbemegy (18. A ábra). A réz-oxid legintenzívebb (200) ($2\theta = 38,86^\circ$) kristálysíkjához tartozó reflexiója 350 °C-on kis intenzitással még megjelenik, azonban 450 °C-ra a vonalak eltűnnek, ami a teljes redukcióra enged következtetni. Tehát elmondhatjuk, hogy a réz fém részecskék formájában van jelen az Al_2O_3 hordozón, melyek a Scherrer-egyenlettel meghatározott átlagos mérete 20 nm. Az indiumot tartalmazó minta diffraktogramján (18. B ábra). a fém réz vonalai szintén megjelennek 200 °C-on. Az indium-oxidhoz rendelhető vonalak intenzitása 350 °C felett kezd nagymértékben lecsökkenni, majd 450 °C-ra indium-oxid reflexiók teljesen el is tűnnek, így a rézhez hasonlóan az indium is fém formában van jelen a katalitikus reakció előtt alkalmazott szokásos előkezelési hőmérsékleten. A folyékony halmazállapotú indium a már fémmé redukálódott réz nanorészecskéket ötvözi és az Al_2O_3 hordozón intermetallikus fázist alakít ki. Amennyiben Cu_2In sztöchiometriai összetételt állítunk be, az egyes zeolit hordozós készítményekkel ellentétben nem figyelhetők meg a tiszta fém réz reflexiói. 450 °C-ról szobahőfokra lehűtve a mintát (jóval a fém indium olvadáspontja alá), szabad fém indium fázist sem tudtunk kimutatni. Következésképpen az összes réz, illetve indium a Cu_2In intermetallikus fázisban van jelen.

A $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ minta szokásos 450 °C-on történő hidrogénes előkezelése során a nikkel-oxidnak csak töredéke redukálható fémmé és a teljes redukció csak 200 °C-kal magasabban megy végbe (18. C ábra). A jellemző vonalak félértékszélessége alapján meghatározott részecskeméreték 12 nm-nek adódtak. Mint az a későbbiekben a TPR mérésekből látható lesz, az előkezelési hőmérsékleten a nikkel-oxid redukciója elkezdődik, viszont a kis mennyiség, a részecskék valószínűsíthetően nagyon kis mérete (< 5 nm) és a hordozó reflexióinak zavaró hatása miatt a röntgen diffrakciós módszerrel nem kimutathatóak. Az indium-oxid az Al_2O_3 -hordozós, kétfémes mintában is 450 °C-on teljes mértékben fém indiummá redukálódik (18 D ábra). A fém indium, valamint a már fémmé redukálódott nikkel között végbemegy az intermetallikus fázis képződése. Mivel itt a nikkel redukciója messze nem teljes, az intermetallikus fázis is csak fokozatosan, a hőmérséklet emelésével lépcsőről-lépésre tud kialakulni. Ebben az esetben a 450 °C-os hőmérsékleten

történő kezelés után szobahőfokra visszahűtve a mintát, az intermetallikus Ni_2In és fázis mellett a szabad fém indium vonalai is jól kimutathatóak (nincs feltüntetve).

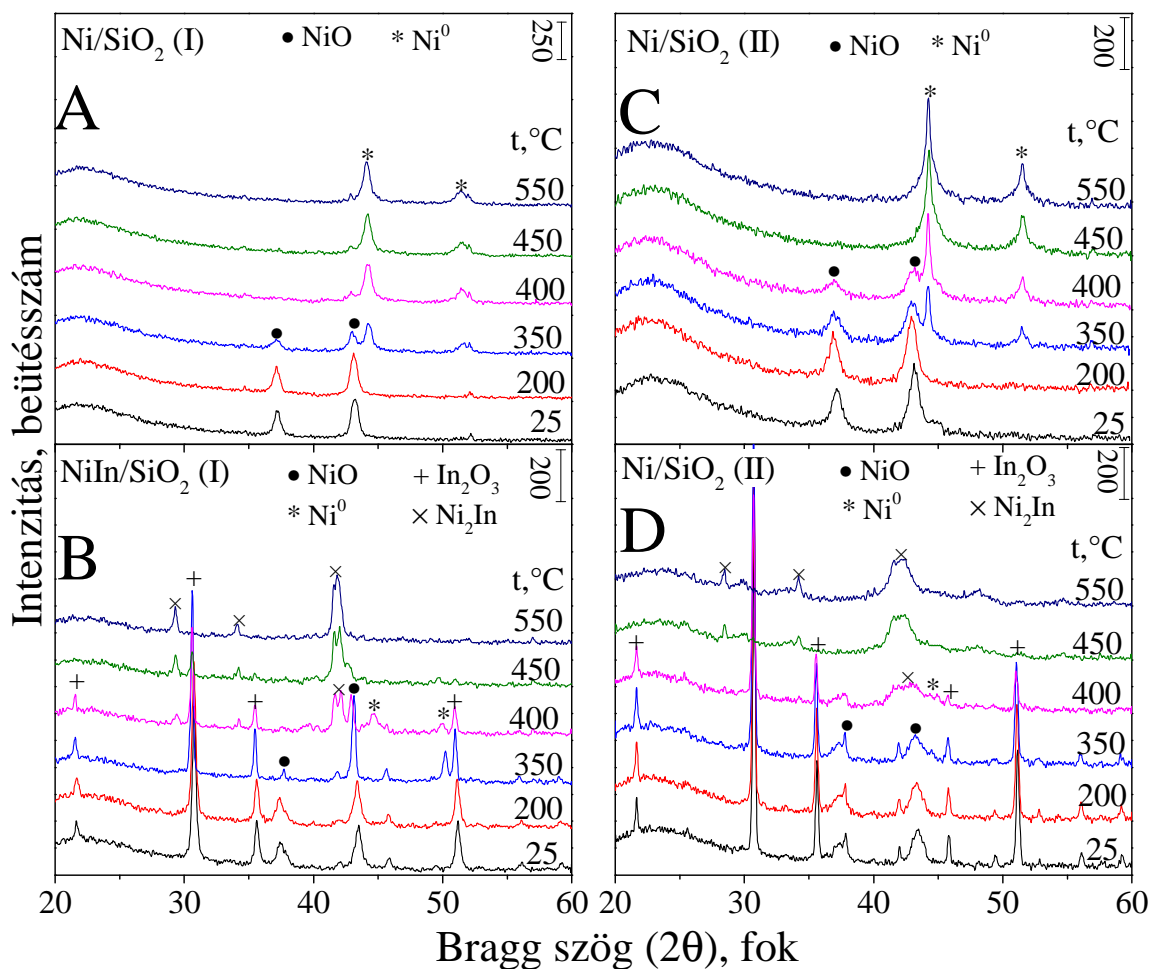


18. ábra Az egyfémű réz, illetve nikkel és a kétfémű Cu-In Ni-In tartalmú Al_2O_3 hordozós minták magas hőmérsékletű röntgen diffraktogramjai.

Ezután újra felfűtöttük a mintát hidrogén áramban 650 °C-ra, az intermetallikus fázis reflexiói megnöttek, hiszen erre a hőmérsékletre már elegendő mennyiségben keletkezik nikkel fém is az új fázis kialakulásához. E hőmérsékletről visszahűtve a mintát szobahőfokra már nem kimutatható szabad fém indium, tehát végül az összes indium az új, Ni_2In fázisba építhető be.

A szilícium-dioxid hordozókon a nikkel redukciója sokkal alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe, mint az Al_2O_3 hordozón (19 A, C ábra). 450 °C-on már alig fedezhetőek fel a nikkel-oxid reflexiói és csak a fém nikkelhez rendelhető vonalak láthatók, tehát a nikkel a szokásos katalizátor előkezelést követően már teljes egészében tisztán fém formájában van jelen a katalizátorban. A Scherrer-egyenlet alapján számolt részecskeméreteket a SiO_2 (I)

hordozón 21 nm SiO₂ (II) esetén pedig 17 nm-nek adódtak, amelyek jó egyezést mutatnak a TEM felvételeken mért értékekkel. Úgy tűnik, hogy a szilícium-dioxid és a fém-oxid között kevésbé erős kölcsönhatás alakul ki az impregnálás és a hevítés során, mint a fém-oxid és az Al₂O₃ között. Emellett a SiO₂ (I) hordozó esetén a sokkal lazább szerkezetből adódóan az anyagtranszport kevésbé gátolt, így elősegítve az alacsonyabb hőmérsékleten végbemenő redukciót, illetve a nagyobb részecskék kialakulását.



19. ábra Az egyfémű nikkelt-, illetve a kétfémű Ni-In tartalmú SiO₂ hordozós minták magas hőmérsékletű röntgen diffraktogramjai.

Úgy tűnik, hogy az indium-oxid magasabb hőmérsékleten redukálódik a szilícium-dioxid hordozón (19 B, D ábra), mint az alumínium-oxidon, hiszen amíg az előbbi esetén 400 °C-on még felfedezhetőek az In₂O₃ vonalai, addig az utóbbi esetén már 350 °C-on nem láthatóak az oxidra jellemző reflexiók. Azonban a nikkelt a szilícium-dioxidon legalább 200 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten már fémmé redukálódik, a rézhez hasonlóan már fém nikkelt formájában áll készen, hogy a hasonló hőmérsékleten redukálódó indium atomokkal

kialakítsák az új Ni_2In fázist. Ebben az esetben sem találtunk szabad fém indium fázist, miután szobahőfokon is felvettünk egy diffraktogramot a rutinszerű $450\text{ }^\circ\text{C}$ -os hidrogénes hőkezelés után (nincs feltüntetve).

A nikkell az indiummal elvileg többféle összetételben képezhet intermetallikus fázist, melyek pontos azonosítása sokszor nehéz. Ellenőriztük, hogy különböző Ni/In arányok beállításával létrehozhatók-e különböző intermetallikus fázisok (pl.: NiIn , Ni_2In_3 , $\text{Ni}_{10}\text{In}_{27}$). Azt tapasztaltuk, hogy a $650\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő hidrogénes kezelés után (ahol mindkét oxid redukciója végbemegy) nem alakult ki az előbb említett fázisok egyike sem, hanem indium többletnél a Ni_2In fázis vonalain kívül szobahőmérsékleten a szabad fém indium fázis reflexiói jelentek meg. Fém nikkelle jellemző vonalak viszont nem voltak kimutathatók.

Az Al_2O_3 és SiO_2 hordozós katalizátorminták fajlagos felületét (zárójelben a tiszta hordozón kapott BET értékek) és a főfémek átlagos részecskeméretét a 2. táblázatban összegezzük.

2. táblázat Az oxid hordozók felülete és az átlagos fémrészecske átmérők.

Minta	BET (m^2/g)	\varnothing Cu (nm) ^a	\varnothing Ni (nm) ^a
Al_2O_3	180 (199)	20	12
SiO_2 (I)	185 (200)	-	21
SiO_2 (II)	468 (840)	-	17

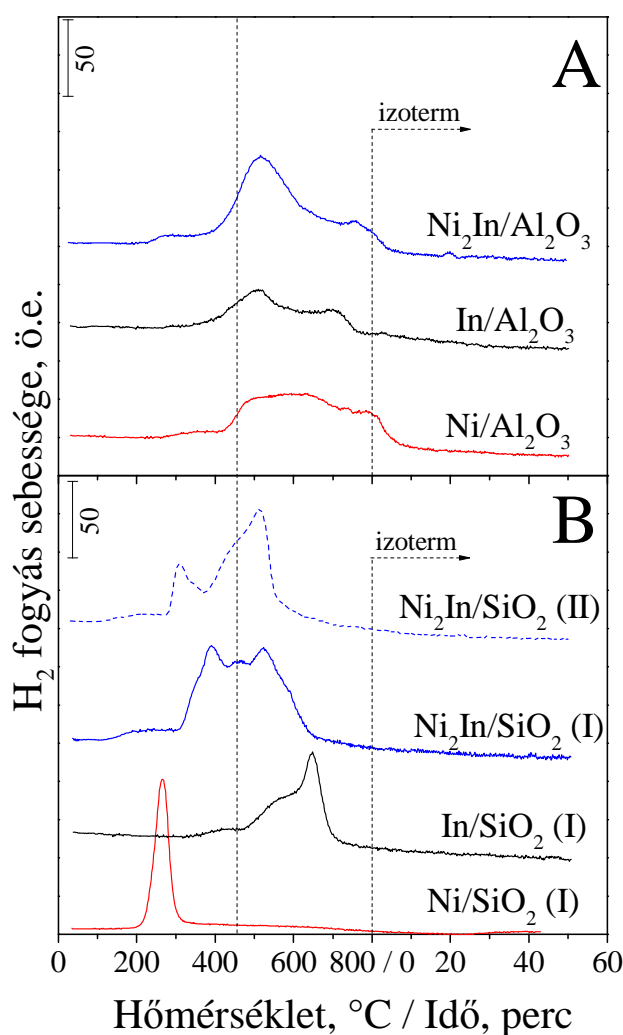
^aAz XRD spektrumokból a Sherrer egyenlettel meghatározott átlagos fém részecske átmérők.

5.2.4 Az Al_2O_3 és a SiO_2 hordozós minták H_2 -TPR vizsgálata

Hőmérséklet-programozott hidrogénes redukcióval megvizsgálva a három hordozón az egyes fémek redukciójának hőmérséklet függését, a röntgenmérésekkel összehasonlítva eltéréseket tapasztaltunk (20. ábra). A mérés során $800\text{ }^\circ\text{C}$ -ig egyenletes sebességgel, hidrogén áramban fűtöttük fel a mintákat. Mindkét hordozón a teljes hőmérséklet tartományt tekintve lejártsódott a fém oxidok fémmé történő redukciója. Azonban az azonos mérési körülmények ellenére az Al_2O_3 valamint a kétféle SiO_2 hordozó között szembetűnő eltéréseket láthatunk a redukciós folyamat lefutásában.

Mindkét SiO_2 hordozón a NiO már $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ közötti viszonylag szűk hőmérséklet tartományban fém nikkellé redukálható (20. B ábra). A jobb átláthatóság kedvéért a Ni/ SiO_2 (II) minta görbáját nem szerepeltetjük az ábrán. A szűk hőmérséklet tartományban végbemenő redukció során a lehetséges oxidációs állapotok közötti átmenetek nem

különlönek el a TPR görbén, csak egy éles csúcs jelenik meg. Teljesen más viselkedést mutat az In_2O_3 , melynek redukciója csak 400 °C körül kezdődik meg és 700 °C-on fejeződik be. Ebben az esetben az oxid három, kinetikailag különböző folyamatban redukálódik. Mindkét oxid együttes redukciója esetén a két oxidra külön jellemző csúcsok egymáshoz közelítenek és átfedik egymást. A NiO redukciója magasabb hőmérséklet felé tolódik, míg az In_2O_3 redukciója épp ellentétesen tolódik el. Ez utóbbi változásban közre játszhat a már alacsony hőmérsékleten létrejövő fém nikkell részecskék jelenléte, amelyek aktiválhatják a H_2 -t, ezáltal katalizálva és felgyorsítva az In_2O_3 redukcióját.



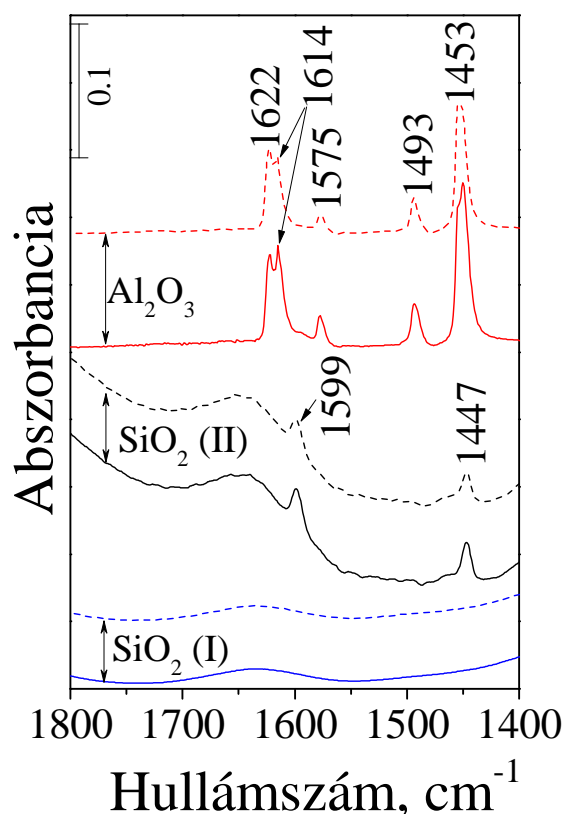
20. ábra A nikkell-oxid és az indium-oxid valamint azok együttes redukciójának hőmérséklet-programozott redukciós vizsgálata az Al_2O_3 (A) és a SiO_2 (B) hordozókon 1 g anyagra vonatkoztatva.

Az Al_2O_3 hordozóra felvitt fém-oxidok redukciója más, mint a szilícium-dioxidon a megfelelő oxidok redukálódása (20. A ábra). A redukció sokkal szélesebb hőmérséklet tartományban játszódik le, ami az oxidok és az Al_2O_3 hordozó között fennálló erős

kölcsönhatásra utal. Itt a két oxid redukciós hőmérséklete között nem fedezhetünk fel akkora különbséget, mint a SiO_2 hordozós mintánál. Érdekes, hogy ebben az esetben az In_2O_3 könnyebben redukálható, mint a NiO és a két fém-oxid együttes redukciója sokkal kevésbé módosítja az egyes redukciók lefutását, mint az előző hordozó esetén. A redukálhatóságban megnyilvánuló különbségek összefügghetnek a katalizátorok katalitikus viselkedésével.

5.2.5 Az réz-, illetve nikkel tartalmú Al_2O_3 és a SiO_2 hordozós katalizátorokon adszorbeált piridin FT-IR spektroszkópai vizsgálata

A dehidratált oxidhordozók piridin-adszorpciós FT-IR spektrumait láthatjuk a 21. ábrán, amellyel a vizsgált hordozók eltérő felületi tulajdonságait kívánjuk bemutatni.



21. ábra A dehidratált Al_2O_3 , a SiO_2 (I) és a SiO_2 (II) hordozókon adszorbeált piridin FT-IR spektrumai. A mintát piridin adszorpciót követően $100\text{ }^\circ\text{C}$ (folytonos vonal), illetve $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on (szaggatott vonal) evakuáltuk, majd szobahőmérsékleten felvettük a spektrumát. Az abszorbancia értékeket 5 mg/cm^2 lemezvastagságra normalizáltuk.

A Lewis-sav centrumokhoz kötődő Py $1453\text{ (}\nu_{19b}\text{)}$, $1575\text{ (}\nu_{8a,8b}\text{)}$ és $1620\text{ cm}^{-1}\text{ (}\nu_{8a}\text{)}$ vegyértékrezgési sávjai csak az Al_2O_3 hordozó spektrumain jelennek meg. Intenzitásuk a $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on végzett leszívás hatására kis mértékben lecsökken. A szilícium-dioxid mintákon

nem mutatható ki sem Brønsted-, sem Lewis-savas centrum. A rendezett szerkezetű és vizes közegben előállított SiO₂ (II) esetén csak a szilanol csoportjaihoz hidrogénkötéssel kapcsolódó piridin adszorpciós sávjai jelentkeznek 1447 és 1599 cm⁻¹-nél. A rendezetlen szerkezetű SiO₂ (I) hordozó 100 °C-os evakuálása az adszorbeált piridin teljes mennyiségét eltávolítja a felületről. Szobahőmérsékleten kevés piridin ugyan megkötődik, de a hőmérséklet emelése nélkül is már 20 perc evakuálás után nagyrészt deszorbeálódik. A mérésekből látható, hogy a három minta közül a legkevésbé savas anyag a nagy pórusméretű, rendezetlen szerkezetű SiO₂ (I).

5.2.6 Az egyfémű, illetve a kétfémű Al₂O₃ hordozós minták katalitikus vizsgálata

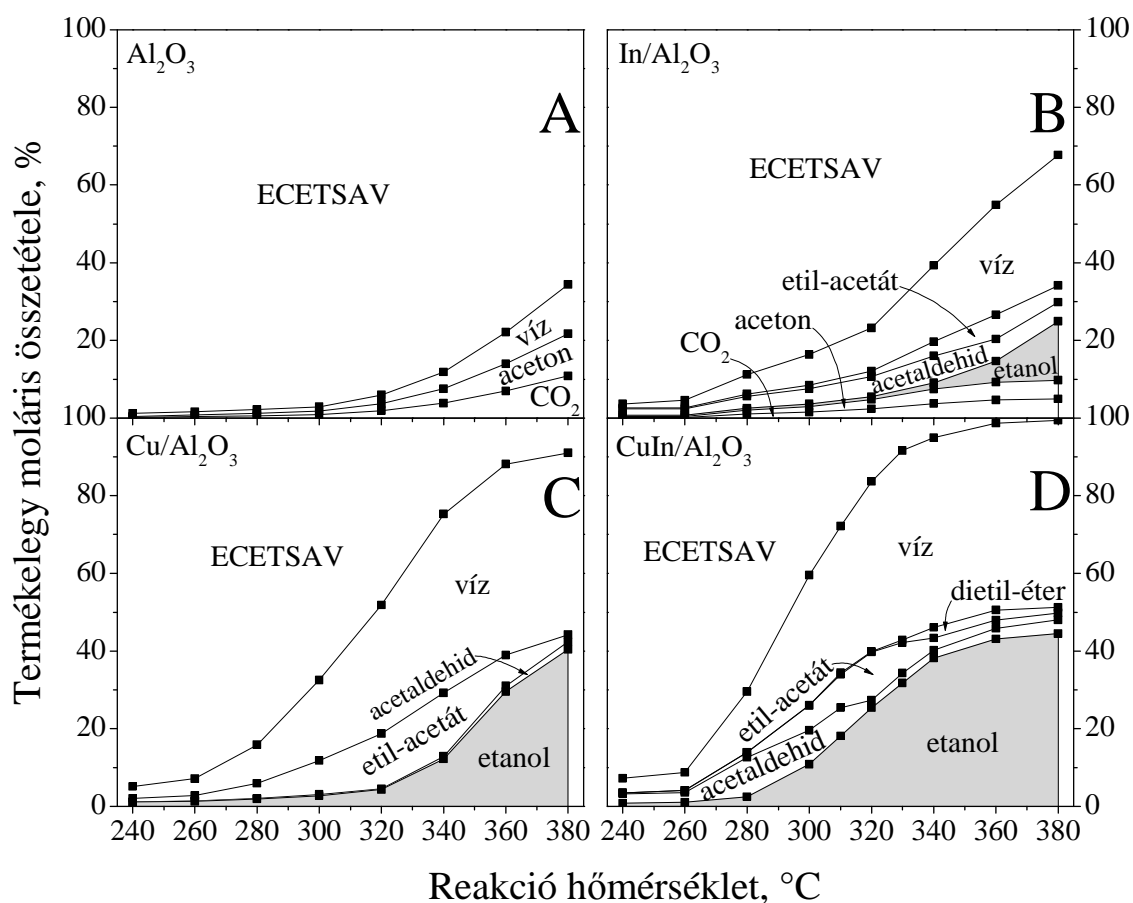
A 22. ábrán az Al₂O₃ hordozó és az arra felvitt fémek (Cu, In) katalitikus viselkedését mutatjuk be. A reaktorból távozó termékelegy moláris összetételét követjük nyomon a reakció hőmérséklet függvényében, halmozott területi diagramokon. Az alumínium-oxid széles hőmérséklet tartományban (240-320 °C) nem mutat katalitikus aktivitást az ecetsav átalakításában (22. A ábra). Azonban 320 °C felett az ecetsav konverziója növekedni kezd a hőmérséklet emelésével. A vizsgált legmagasabb hőmérsékleten, 380 °C-on ~40 %-os átalakulás érhető el. Közismert, hogy az Al₂O₃ önmagában az ecetsavat ketonizálja. A fő termékek az aceton, szén-dioxid és víz. A hordozó által katalizált reakció során két ecetsav molekula ecetsav-anhidriddé alakul, miközben egy víz molekula lép ki. Ez a köztitermék ezután dekarboxileződik acetonná és szén-dioxiddá (1. egyenlet).



A ketonizáló aktivitás nagymértékben visszaszorítható fém indiummal, amely a felületen eloszolva blokkolja az Al₂O₃ hordozó ketonizációért felelős aktív helyeit (22. B ábra). A termékelegyben megjelennek az ecetsav hidrogénezési reakciósorának egyes közti-, mellék- és végtermékei, mint az acetaldehid, etil-acetát és az etanol (22. B ábra). Az indium jelenléte a termékszelektivitás megváltoztatása mellett az átalakulást közel duplájára növeli, következésképpen elmondható, hogy a fém indiumnak számottevő hidrogénező aktivitása van. Az Al₂O₃ ketonizáló képessége teljes mértékben visszaszorul, ha fém réz van a felületén (22. C ábra). Aktivitása magasabb, mint az indium tartalmú katalizátoroké, 380 °C-on már közel 90 %-os átalakulás érhető el. A fő termékek az etanol, az etil-acetát és acetaldehid. Az etanol intramolekuláris dehidratációjával etilén és az abból

hidrogénfelvétellel képződő etán képződhet. Azonban sem etilén, sem etán nem volt a gáznemű termékek között. A köztitermék acetaldehid nagyon kis mennyiségben képződik és az is csak magasabb hőmérséklet tartományban, ami azt jelzi, hogy az acetaldehid redukálódása etanollá gyorsan végbemegy a fém réz aktív helyeken. Az etil-acetát 300-340 °C között fő terméké válik, mivel a reaktáns ecetsav és a termék etil-alkohol katalizátor nélkül is képes ilyen körülmények között észtert képezni (lásd 26. ábra). Mennyisége azonban magasabb hőmérsékleten rohamosan csökken, mert az etil-acetát etanollá redukálódik.

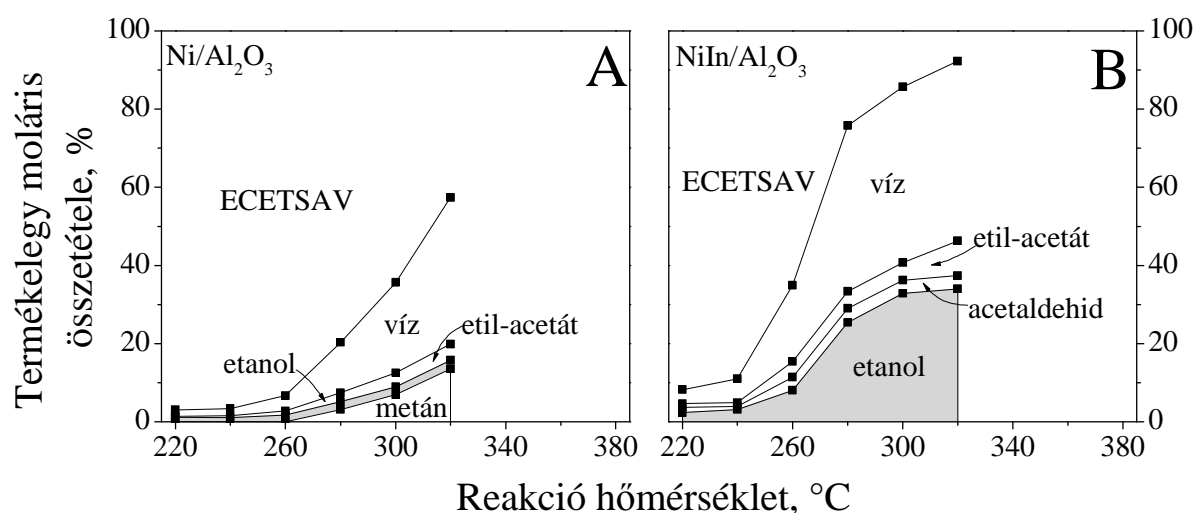
A módosító második fém, az indium leginkább a katalizátor aktivitását növeli meg, de a termékszelektivitást is kedvezőbbé teszi (22. D ábra). Az In hozzáadása vagyis az új Cu₂In fázis képződése csökkenti a katalizátor aldehid hidrogénező aktivitását.



22. ábra Az ecetsav hidrokonzverziója az Al₂O₃ (A), az In/Al₂O₃ (B), a Cu/Al₂O₃ (C) és a CuIn/Al₂O₃ (D) katalizátorokon a reakció hőmérséklet függvényében halmozott területi diagramokon ábrázolva. Az ecetsav térsébsége 1 h⁻¹. A hidrogén parciális nyomása 18,9 az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

Az etil-acetát hozam lényegesen kisebb, mint az egyfém mintán, ugyanakkor az etanol hozam már alacsony hőmérséklet tartományban is nagyobb. Arra következtethetünk, hogy a kétfém katalizátor aktívabb az észter hidrogénezésében, mint az egyfém. Magasabb hőmérsékleten lejárásodik az etanol intermolekuláris dehidratációja, és kis mennyiségben dietil-éter jelenik meg a termékek között. Az éter képződéséhez két alkohol molekula aktiválódása szükséges. Az alkohol OH-csoportjának oxigénje egy elektrofil, hidrogénje pedig egy szomszédos nukleofil adszorpciós helyhez kötődik a katalizátor felületén. Az így aktiválódott alkohol molekulák összekapcsolódva deszorbeálódnak a felületről egy molekula víz kilépése mellett [136, 137, 140, 141]. Az indiummal nem módosított réztartalmú katalizátoron nem volt éterképződés megfigyelhető. Ahogy az látható, az indium hozzáadásával nagymértékben megnövekszik az ecetsav etanollá való átalakulása (22. ábra). Alacsony ecetsav konverzióánál az adszorbeált sav blokkolja a hordozó bázikus aktív centrumait és így sokkal kevesebb aktív hely marad, amelyen az éter képződése végbemehet. Nagyobb átalakulásnál (az ecetsav gyorsabb redukciójakor) ezek az aktív centrumok nagyobb számban hozzáférhetőek az alkohol molekulák számára. Továbbá a megnövekedett felületi alkohol borítottság is kedvez az éterképződésnek.

A vizsgált hőmérséklet tartományban a nikkelt a rézzel ellentétben képes a C-C kötést hatékonyan hidrogenolizálni. A csak nikkelt tartalmazó hordozón a domináns reakciót a hidrokarbonilezés, az ecetsavból gáznemű termékek, szén-monoxid és metán képződnek (23. A ábra).



23. ábra A termékelemek moláris összetétele a Ni/Al₂O₃ (A) és a NiIn/Al₂O₃ (B) katalizátorokon a reakció hőmérséklet függvényében halmozott területi diagramon ábrázolva. Az ecetsav térsebessége 1 h⁻¹. A hidrogén parciális nyomása 18,9 az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

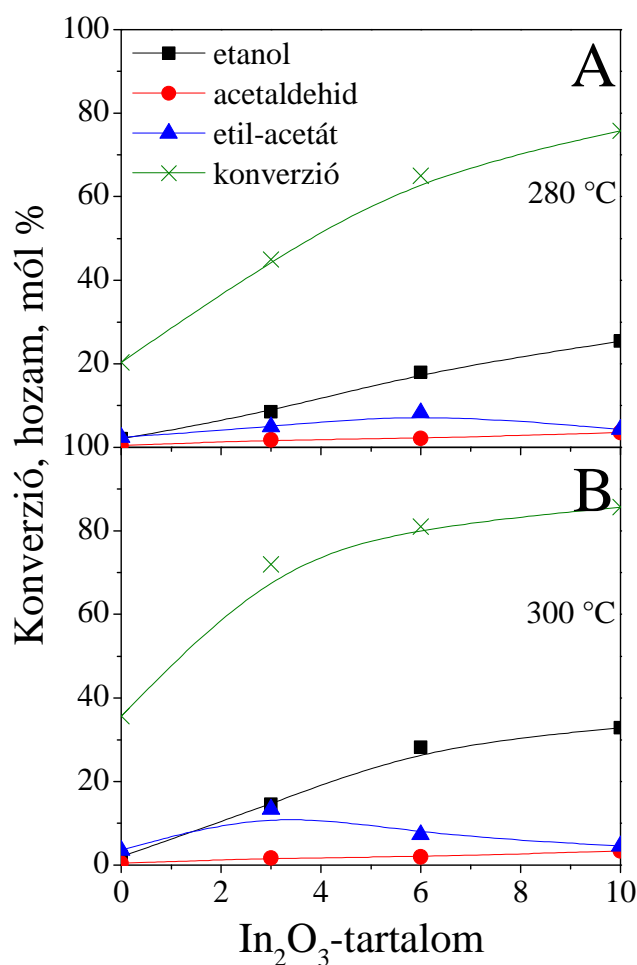
A nikkel a szén-monoxidot azonban metanizálja, így a gáznemű termékek között CO már alig mutatható ki. A folyadék fázisban kis mennyiségben megjelenik az etanol, mint a konszekutív redukciós reakciósor terméke, valamint az etil-acetát. Acetaldehid nem található a termékek között, ami arra utal, hogy a nikkel aktívabb hidrogénező katalizátor, mint a réz.

Az indium hozzáadása drasztikus változást eredményez a katalizátor működésében. Amellett, hogy az aktivitás a vizsgált hőmérséklet tartományban jelentősen megnő, a szelektivitás is jelentősen megváltozik (23. B ábra). Teljes mechanizmusváltás történik: a hidrodekarbonilezés helyett a lépésről lépésre történő hidrogénezés/dehidratáció reakciósor válik uralkodóvá. A CuIn kétfémes katalizátoron lejátszódó folyamatokhoz hasonlóan a redukció megáll az alkohol képződésénél, így nagy szelektivitással etanol állítható elő közel teljes átalakulás mellett. Az Al_2O_3 hordozós, kétfémes katalizátorokhoz tartozó ecetsav hidrokonzverziós ábrákat összehasonlítva látható, hogy a nikkeltartalmú katalizátor kb. 40 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten képes ugyanolyan aktivitással etanolt előállítani, mint a réztartalmú katalizátor (22. D és 23. B ábra). Mindemellett az acetaldehid köztitermék és etil-acetát melléktermék hozama is alacsonyabb.

Egy korábbi munkánkban egy hosszabb szénláncú karbonsav, az oktánsav átalakítása során megvizsgáltuk, hogy állandó nikkel tartalom mellett (9 tömeg %) a hozzáadott In_2O_3 mennyiségének változtatása 0-50 tömeg % között milyen hatással van a konverzióra és a szelektivitásra [142]. Azt találtuk, hogy 10 tömeg %-nál nagyobb mennyiségben alkalmazott In_2O_3 már alig változtat az aktivitáson, illetve a termékeloszláson. Ezen drága és ritka, azonban nagyon hatékony módosító katalizátor fémnek a nagyobb koncentrációban történő használata felesleges (lásd 24. ábra). A szembetűnő hatása már kis mennyiségű adalékolás mellett is megmutatkozik és tapasztalataink szerint a + 10 %-os mennyiség elegendő a magas konverzió és alkohol hozam eléréséhez. Jelen dolgozatban már csak a < 10 % tartományban vizsgáltuk az In_2O_3 hatását a Ni/ Al_2O_3 katalizátor aktivitására és szelektivitására az ecetsav hidrokonzverziójában.

A 24. ábrán szemléltetjük a NiIn/ Al_2O_3 katalizátor indium tartalmának hatását az aktivitásra és a fő termékek hozamára. Az acetaldehid hozam alacsony, az indium tartalom emelésével csekély mértékben megnövekszik. Az etil-acetát hozam azért lehet magasabb kevés In jelenlétében, mert az észter katalizátor nélkül is képződik. Az észter redukálódása etanollá magasabb aktiválási energiával jellemezhető, mint az ecetsav, illetve az acetaldehid hidrogénes redukálása. Nagyobb indium tartalomnál az aktív helyek száma és az etanol hozam nagyobb. A konverzióban már alig több mint 3 tömeg % In_2O_3 hozzáadásával jelentős növekedést érhetünk el. 6 tömeg % In_2O_3 hozzáadása felett már csak kis mértékben növekszik

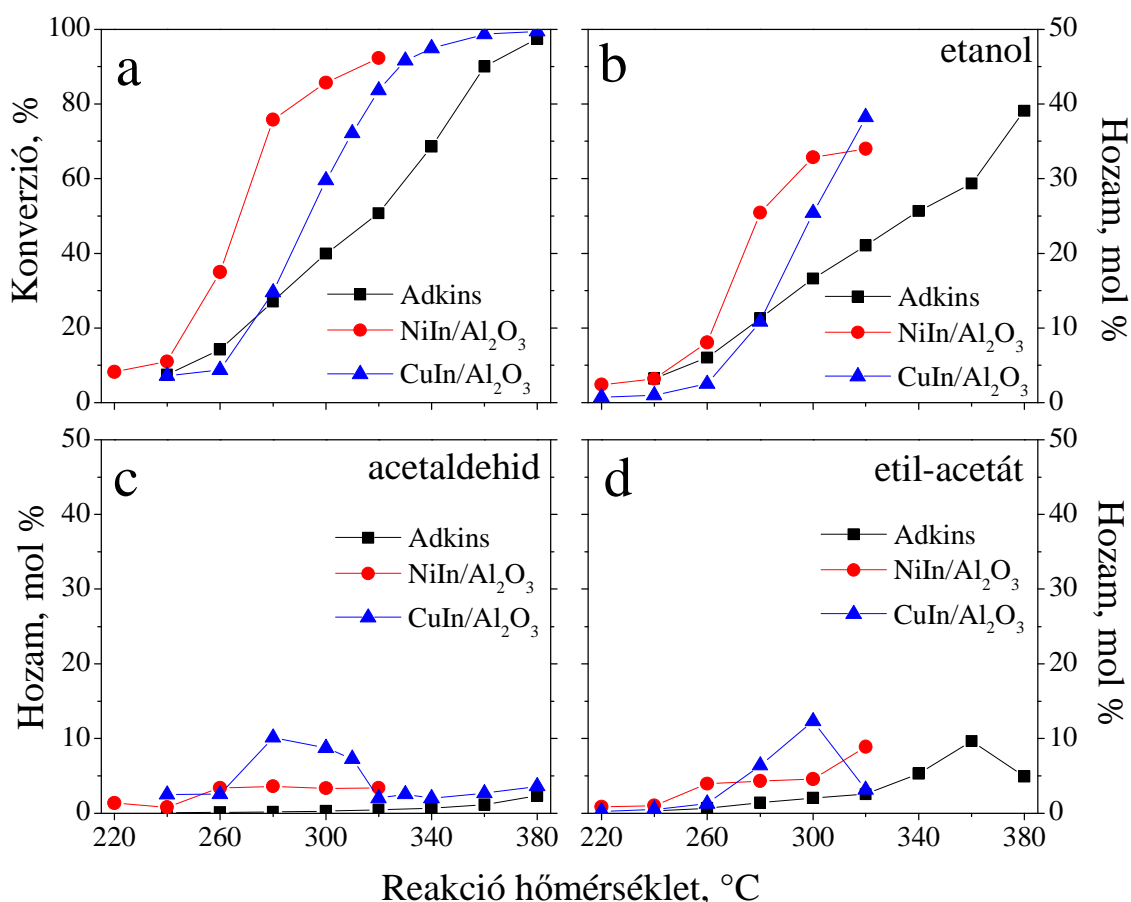
az átalakulás mértéke. 300 °C-on 10 tömeg % In_2O_3 jelenléte mellett csaknem teljes átalakulást és magas etanol hozamot lehet elérni.



24. ábra A konverzió és a fő termékek hozamai a kétfémes $\text{NiIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokon 280 (A) és 300 °C-on (B) az indium-oxid tartalom függvényében. Az ecetsav térsébsége 1 h^{-1} . A hidrogén parciális nyomása 18,9 bar az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

A kétfémes Al_2O_3 hordozós minták és az Adkins katalizátor aktivitásának és a fő termékek hozamának az összehasonlítását láthatjuk a 25. ábrán. A vizsgált hőmérséklet tartományban az általunk készített kétfémes katalizátorok mind aktivitásban, mind a fő termék etanol hozamában felülmúlják az ipari alkalmazásban, széles körben használatos katalizátort. A legmagasabb ecetsav konverzió és etanol hozam a $\text{NiIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorral érhető el. Az Adkins katalizátor a legszelektívebb alkoholra nézve a teljes hőmérséklet tartományban. Az általunk készített katalizátorokon a köztitermék acetaldehyd és a melléktermék etil-acetát hozama is számottevő bizonyos hőmérsékleten. A reakciókörülmények megfelelő

megválasztásával (hőmérséklet, parciális nyomás, térsébség) az etanol hozam maximalizálható.

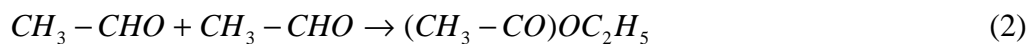


25. ábra Az indiummal módosított nikkel-, illetve réztartalmú Al₂O₃ hordozós katalizátorok és az ipari Adkins katalizátor aktivitásainak és a fő termékek hozamának összehasonlítása a reakció hőmérséklet függvényében. Az ecetsav térsébsége 1 h⁻¹. A hidrogén parciális nyomása 18,9 az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

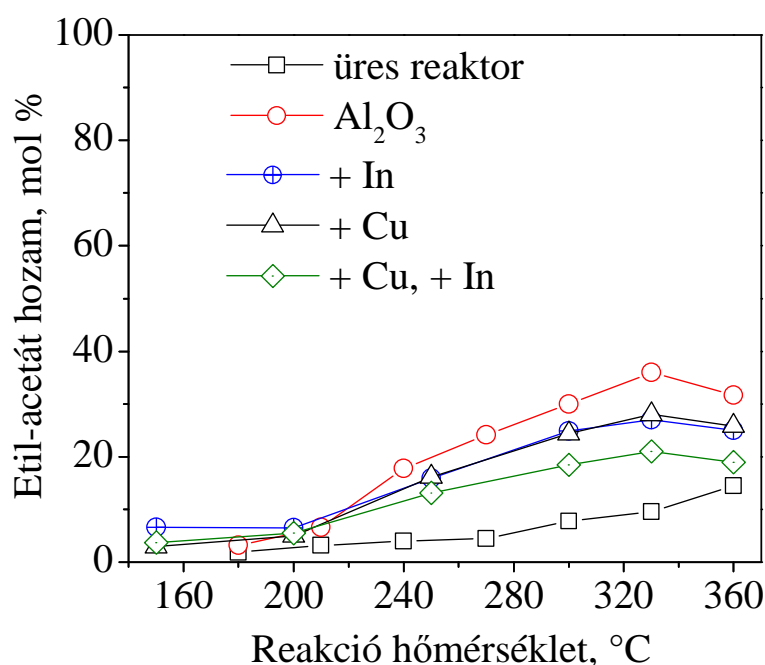
5.2.7 Etil-acetát képződés és átalakulás Cu/Al₂O₃, In/Al₂O₃ és a CuIn/Al₂O₃ katalizátoron

Az egyes reakciólépéseknek és a melléktermékek képződésének lehetséges útvonalait a csak réz, valamint réz és indiumot együtt tartalmazó Al₂O₃ hordozós mintákon vizsgáltuk. Egyrészt gyakorlati megfontolásból, mert γ -Al₂O₃ az iparban széles körben használatos hordozó. A réz katalizátorokban az aktív fázisok tisztán fém formában vannak jelen, ami megkönnyíti az eredmények interpretálását. Ezzel szemben a Ni/Al₂O₃ katalizátor fém indium, fém nikkel és nikkel-oxid vegyes fázisokat tartalmaz, ezért nehezebb katalizátor komponensek szerepének tisztázása.

Az aldehid közttermék átalakulásának fő iránya az aldehid redukciója alkohollá, azonban elvben az észter képződés is szóba jöhet az ún. Tishchenko-reakcióval (2. egyenlet). A reakcióban az acetaldehid dimerizációjával egy molekula etil-acetát képződik [143, 144].



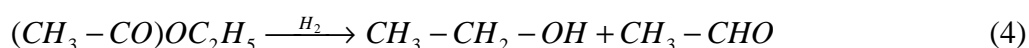
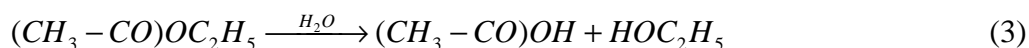
Az etil-acetát melléktermék képződése minden fémtartalmú Al_2O_3 hordozós katalizátoron megfigyelhető, amikor ecetsav és etanol is van a reaktáns elegyben. A Fischer-észteresítés savkatalizált folyamat is lehet, amit az Al_2O_3 savas helyei nagy hatékonysággal katalizálnak.



26. ábra Etil-acetát hozam reakció hőmérséklettől való függése az ecetsav:etanol (1:1 mól) elegy hidrokonzverziójában. Az ecetsav-etanol elegy térsébsége 1 h^{-1} . A hidrogén parciális nyomása 18,9 az ecetsav-etanol elegy parciális nyomása 2,1 bar.

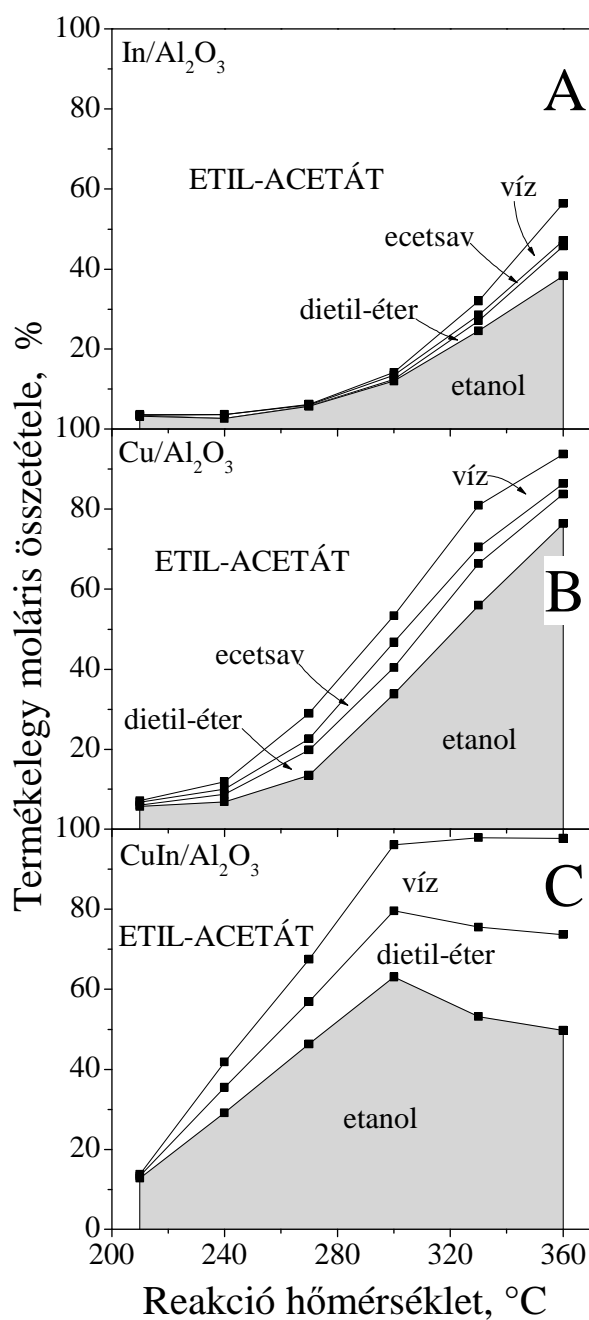
A 26. ábrán látható, hogy ecetsav és etanol 1:1 mól arányú keverékét betáplálva, a legmagasabb etil-acetát hozam a nem módosított hordozón érhető el. Látható az is, hogy a maradék ecetsav és a termék etanol akár katalizátor hiányában is etil-acetáttá alakulhat, tehát az észter képződés, ha a két reaktáns találkozik, nem elkerülhető. Az észter képződés azonban visszaszorul, ha hidrogénező aktivitással rendelkező fémmel van módosítva az Al_2O_3 . A fém réz és a fém indium hozzáadása egyaránt csökkenti az etil-acetát hozamát. Az új Cu_2In fázis

az, amely legnagyobb mértékben csökkenti az észterezési reakció termékének megjelenését a reakcióelegyben. Magasabb hőmérsékleten megfigyelhető az etil-acetát hozamának csökkenése. Az ecetsav átalakításánál is látható, hogy a hozama egy maximumon megy át (22. ábra) és ahogy növekszik az etanol hozama, úgy csökken az etil-acetáté. Az alkohol két úton képződhet észterből. Egyrészt az észter hidrolízisével (3. egyenlet), valamint a hidrogenolízisével/hidrogénezésével (4-5. egyenlet).



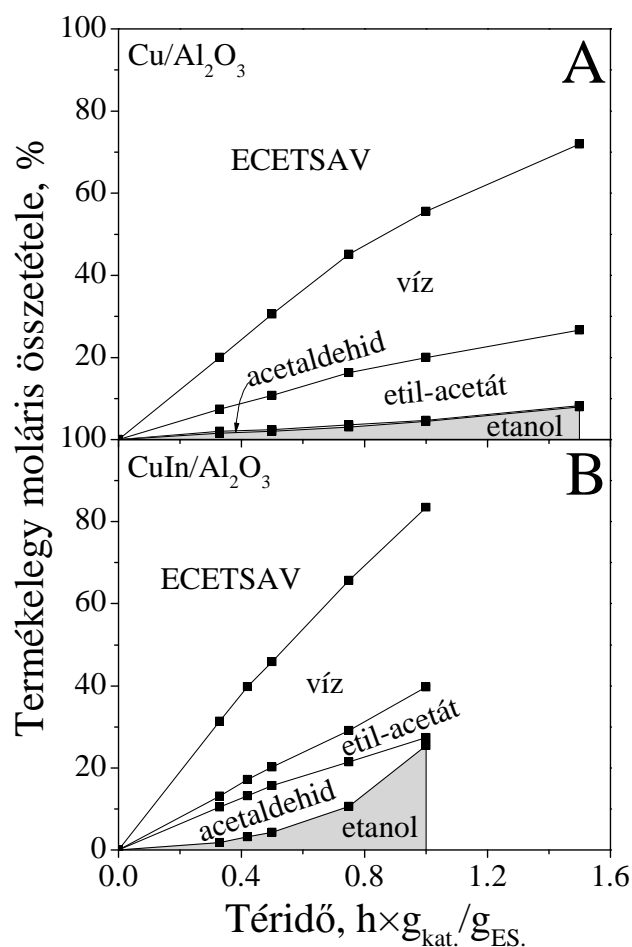
Az etil-acetát hidrolízise inkább a hordozó által katalizált reakció, mely esetben azonos mennyiségű ecetsav keletkezne, azonban megjelenése a termékelegyben alig kivehető (27. A ábra).

Az etil-acetát hidrogenolízisét/hidrogénezését mindhárom alkalmazott fém képes katalizálni, azonban különböző hatékonysággal. Nagyobb etanol hozam az egyfémes réztartalmú katalizátoron érhető el (27. B ábra). Ennek alapján a réz nagyobb hidrogenolizáló aktivitással rendelkezik, mint az indium. A 27. C ábrán látható, hogy a kétfémű katalizátoron is az etil-acetát átalakításának fő terméke az etanol. Magasabb hőmérséklet tartományban (> 300 °C) a nagyobb borítottság következtében az alkohol intramolekuláris dehidratációjával dietil-éter keletkezik, lecsökkentve az alkohol hozamát. A már korábban tárgyalt éterképződés sokkal könnyebben végbemegy, ha a reaktáns sav nem blokkolja le a bázikus aktív helyeket. Emellett pedig a nagy alkohol borítottság is a szomszédos helyeken adszorbeált etanol molekulák reakciójához vezet. A kétfémű katalizátoron nem volt kimutatható mennyiségű ecetsav a termékelegyben, hiszen a katalizátor aktív az ecetsav etanollá történő átalakításában (22. ábra). Úgy tűnik, hogy a fémek észter hidrogenolizáló/hidrogénező aktivitása nagyobb a savas hordozó észter hidrolizáló aktivitásnál. Az etil-acetát melléktermék hidrokonzverziós kísérleteiből kapott eredmények alapján felállítható az egyes aktív fázisok észter hidrogenolizáló/hidrogénező aktivitásának sorrendje, amely ebben a reakcióban a következő: $In < Cu < Cu_2In$.



27. ábra Az etil-acetát hidrokonzverziója az $\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A), a $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B) és a $\text{CuIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C) katalizátorokon a reakció hőmérséklet függvényében halmozott területi diagramon ábrázolva. Az etil-acetát térsebessége 1 h^{-1} . A hidrogén parciális nyomása 18,9 az etil-acetát parciális nyomása 2,1 bar.

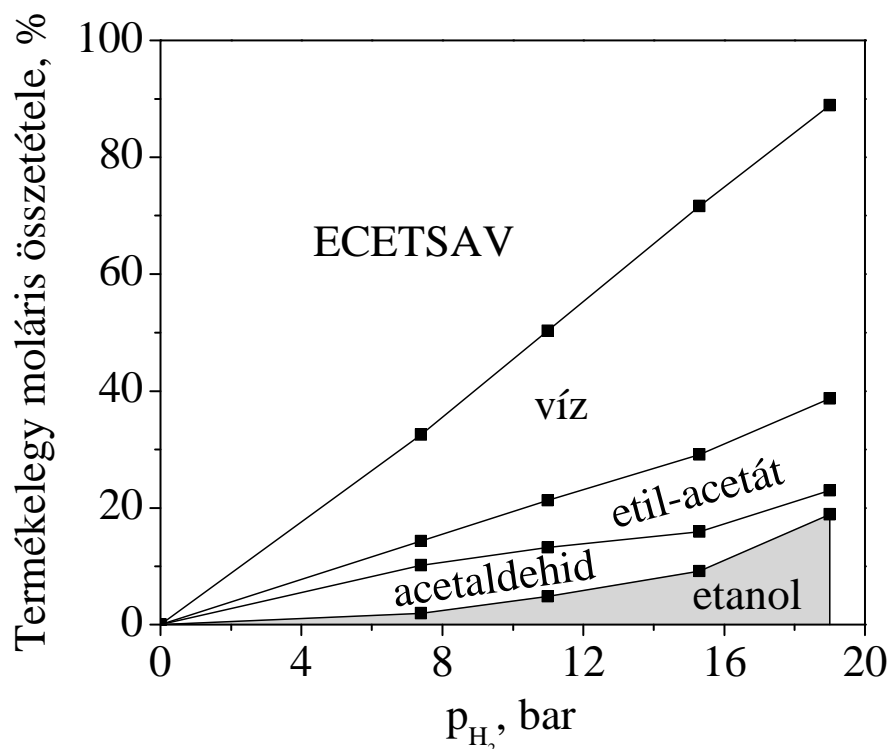
A 28. ábrán $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, illetve $\text{CuIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron 320°C -on mért konverziós görbék láthatók. Növelve a téridőt, mindkét esetben növekszik az átalakulás mértéke és a fő termék etanol hozama. Az $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron a teljes tartományban a konszekutív reakciósor első köztterméke, az acetaldehid alig kimutatható. Az indiummal módosított mintán azonban már megjelenik, mint elsődleges termék, hozama maximumon megy át a téridő függvényében, bizonyítva, hogy közttermékként viselkedik a reakciósorban.



28. ábra Az ecetsav hidrokonverziója az egyfémű Cu/Al₂O₃ (A) és a kétfémű CuIn/Al₂O₃ (B) katalizátorokon a kontaktidő függvényében 320 °C-on és 21 bar nyomáson, halmozott területi diagramon ábrázolva.

Az észter képződés sebessége párhuzamosan növekszik mind az acetaldehyd, mind az alkohol koncentrációjával. Mint azt láttuk a Fischer-észterezés gyakorlatilag katalizátor nélkül is végbemegy ilyen reakciókörülmények között (26. ábra). A hozamok trendje alapján nem zárható ki egyértelműen, hogy acetaldehydből is keletkezik etil-acetát a Tishchenko-reakcióúton keresztül.

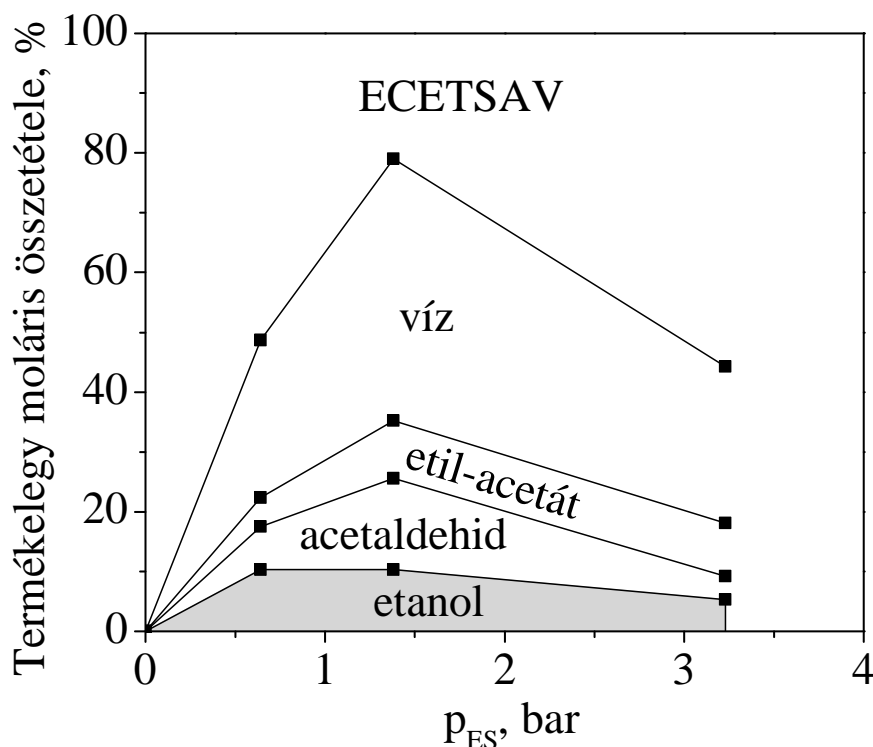
A reaktánsok parciális nyomásainak függéséből kapott eredményekből következtethetünk a reakció kinetikájára és a reakciómechanizmusra. Amikor valamelyik reaktáns parciális nyomását változtattuk, az össznyomást inert hígító gázzal (He) állítottuk be.



29. ábra Az ecetsav/He/H₂ reakcióselegy hidrokonzverziója a CuIn/Al₂O₃ katalizátoron a hidrogén parciális nyomásának függvényében halmozott területi diagramon ábrázolva 320 °C-on és 21 bar össznyomáson. Az ecetsav térsebessége 1 h⁻¹. Az állandó ecetsav parciális nyomás 2,1 bar. Az egyes hidrogén parciális nyomások a betáplált H₂/He arányának változtatásával lettek beállítva.

Az ecetsav átalakulásának függését a hidrogén parciális nyomástól a 29. ábrán láthatjuk. A konverzió és fő termék etanol valamint a melléktermék etil-acetát hozama a hidrogén parciális nyomásának emelésével párhuzamosan növekszenek. Az acetaldehid köztitermék hozama alacsony hidrogén parciális nyomásértékeknél (ahol a konverzió kicsi) magas. Növelve a hidrogén koncentrációját az elegyben, a köztitermék koncentrációja lecsökken és a konszekutív reakciósor további termékeinek hozama növekszik meg.

A 30. ábrán az ecetsav parciális nyomásfüggését mutatjuk be. A hidrogénező aktivitás a maximum elérése után csökken az ecetsav parciális nyomásának növelésével, tehát annál kisebb az átalakulás, minél nagyobb az ecetsav felületi borítottsága. Az aktivitás változása a reaktánsok parciális nyomásainak függvényében arra enged következtetni, hogy a teljes reakció a Langmuir-Hinshelwood mechanizmus szerint játszódik le, ahol a reakció adszorbeált hidrogén és ecetsav között játszódik le.



30. ábra Az ecetsav/He/H₂ reaktánskelet hidrokonzverziója a CuIn/Al₂O₃ katalizátoron az ecetsav parciális nyomásának függvényében halmozott területi diagramon ábrázolva 320 °C-on és 21 bar össznyomáson. Az ecetsav térbessége 1 h⁻¹. Az állandó hidrogén parciális nyomás 11 bar. Az egyes ecetsav parciális nyomások a betáplált ecetsav/He arányának változtatásával lettek beállítva.

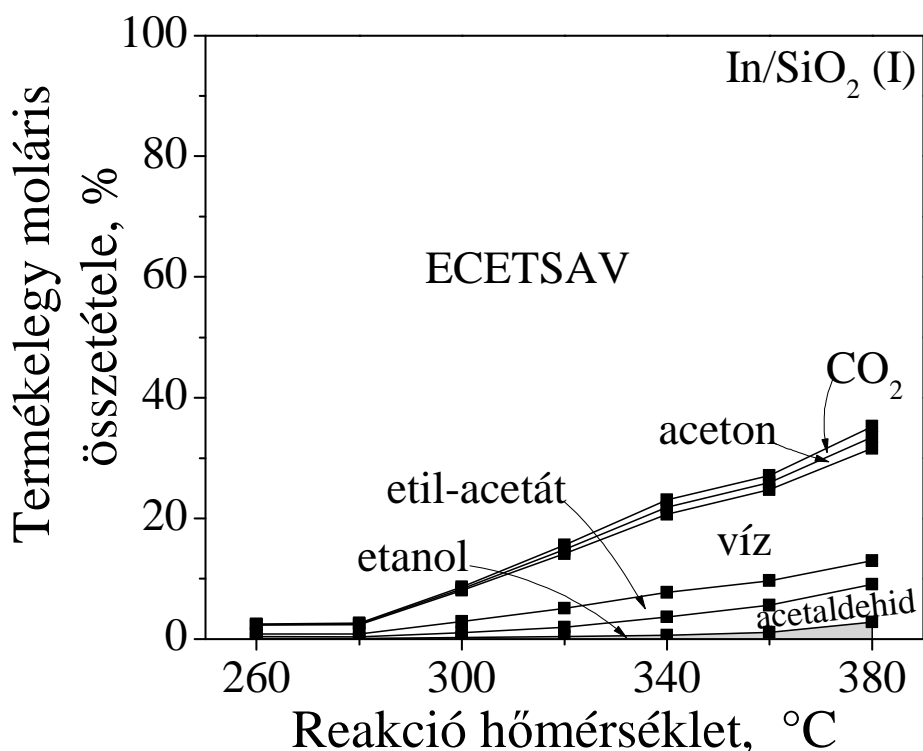
A kinetikai vizsgálatok jobb összehasonlítást tennének lehetővé, ha az aktív fázis tömegére vagy inkább felületére vonatkoztatnánk a kapott értékeket, nem pedig a katalizátor tömegére. A vizsgálataink során (HT-XRD, H₂-TPR) kimutattuk, hogy a rézkatalizátor előkezelésekor zéró oxidációs állapotú fémmé alakul, míg a nikkelnél ugyan ilyen körülmények között csak csekély hányada redukálódik. A különböző katalizátorok összehasonlítását a hozzáadott In₂O₃ redukciója tovább bonyolítja. A kialakuló új intermetallikus fázisok a röntgen szerint ugyan jól azonosíthatók, de ezzel a módszerrel csak az 5 nm-nél nagyobb kristályos szemcséket észlelhetjük. A többi fém nem kimutatható, holott a reakcióban betöltött szerepük egyáltalán nem kizárható. Gondoljunk csak a csekély mértékű nikkelnél redukcióra. Az elemzések szerint a műszeresen érzékelhető fém nikkelnél mennyisége lényegesen kevesebbnek adódik, mint a réz mennyisége, mégis hasonló sztöchiometriai összetételű új fázis alakul ki, amely aktívabb, mint a réz-indium katalizátor. A fázisok kialakulása dinamikus folyamat. A hőmérséklet emelésével egyre több fém-oxid redukálódik és ezzel párhuzamosan elkezdődik az intermetallikus fázisok képződése is. A legtöbb esetben a rájuk jellemző legintenzívebb reflexiók dupla csúccsal jelennek meg, amit a folyamatos

indium beoldódása okoz a másik fémbe (részletesen tárgyalva a zeolitos fejezetben). A vizsgálati módszereknek megvannak a korlátai és az eredmények interpretálása rendkívül bonyolult, ha ennyire eltérő és összetett rendszereket akarunk összehasonlítani. Viszont ilyenkor a katalitikus vizsgálat lehet a segítségünkre, hiszen a kémiai reakció reagálhat a legérzékenyebben az olyan apró eltérésekre, amelyek műszeresen nem kimutathatók. A jelen tanulmányban még nem sikerült mélyreható felületi vizsgálatokat elvégezni (*in situ* operando DRIFT spektroszkópia, XPS, TEM-elemanalízis), viszont a további kutatások fő irányvonalait ezek képezik.

5.2.8 A Ni/SiO₂ (I-II) és a NiIn/SiO₂ (I-II) hordozós katalizátorok vizsgálata

Az Al₂O₃ hordozós katalizátorok esetén látható volt, hogy az indium második fémként hatékonyan növeli az ecetsav átalakulását és az etanol hozamot. A C-C kötés hasításában az inaktív réz katalitikus aktivitását és a termékszelektivitást csak kismértékben befolyásolja a második fém bevitele, a nikkel katalizátorra viszont jelentős hatása van. Az Al₂O₃ hordozós egyfémű és kétfémű katalizátorokban a nikkel redukciója nem teljes a katalizátor aktiválási körülményei között. A keletkező aktív fémfázison az átalakulás mértéke még alacsonyabb hőmérsékleten is magasabb, mint a rézkatalizátoron. Ebben a fejezetben a SiO₂ hordozós katalizátorok jellegzetességeit és aktivitását tárgyaljuk az ecetsav hidrokonzverziójában. Az eddigi mérések alapján aktívabbnak bizonyuló, egyfémű nikkellel és azok indiummal módosított változatán végeztünk el összehasonlító kísérleteket.

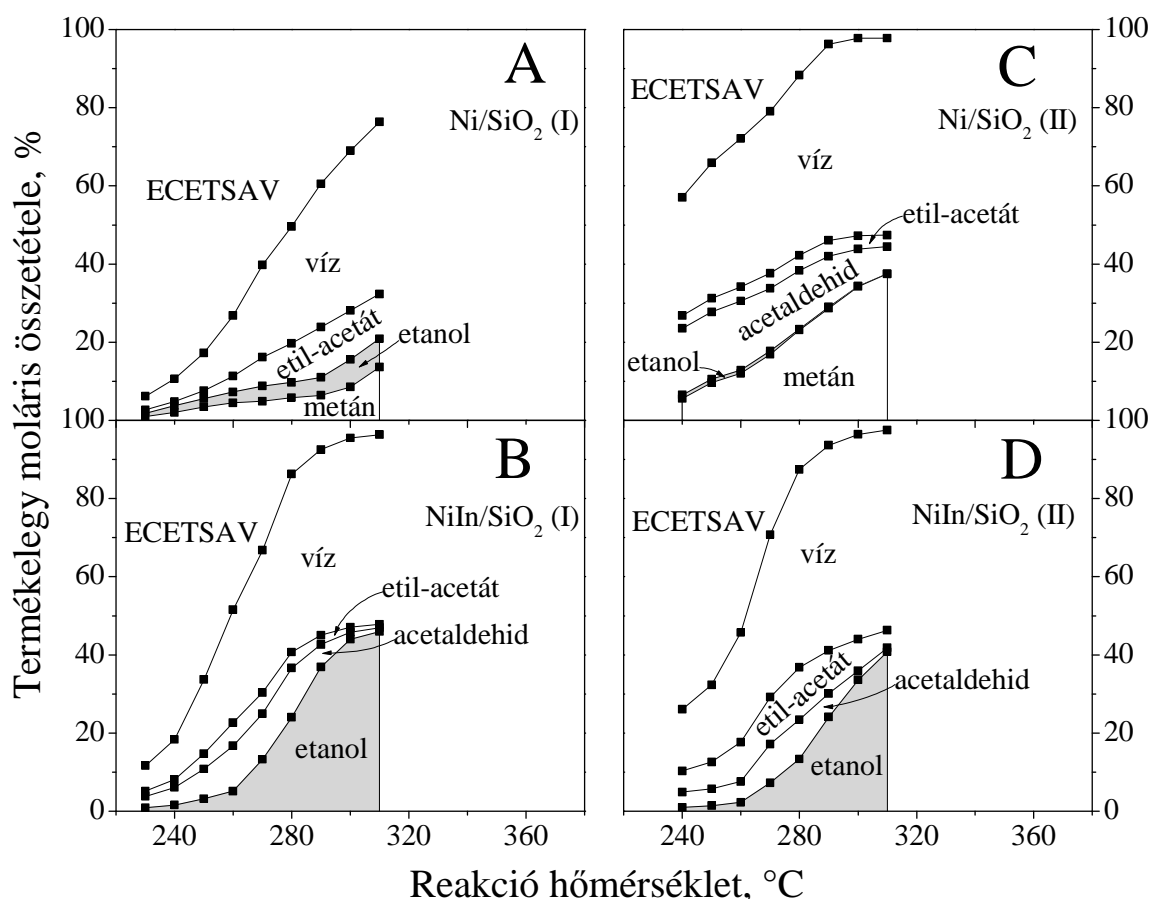
Az Al₂O₃ hordozó a vizsgált hőmérséklet tartományban számos nem kívánatos mellékreakciót vált ki. Az ecetsavból acetone képződése mellett (22. ábra) katalizálja a termék etanol fogyasztását eredményező, etil-acetát képződését is (25. ábra, lásd később). Az SiO₂ hordozókon nincsenek ezekhez a reakciókhoz szükséges aktív helyek, így alkalmasabb hordozói lehetnek a hidrogénezési reakciókhoz szükséges fémfázisoknak. Az általunk vizsgált hőmérséklet tartományban mindkét SiO₂ hordozó igen alacsony aktivitást mutatott az ecetsav átalakításában (nincs bemutatva) az Al₂O₃-hoz képest (22. ábra). Az indium hozzáadásával az átalakulás jelentősen megnőtt (31. ábra), ami a hordozott fém fázis megjelenéséhez köthető. A melléktermékek (acetone, etil-acetát) hozama még így is alacsonyabb, mint az Al₂O₃ hordozón (22. ábra). Mivel SiO₂-hordozós katalizátorokon a konverzió nagysága és a termékeloszlás is közel azonos volt – ami a felületen lévő indiumhoz köthető – csak az In/SiO₂ (I) katalizátoron kapott eredményt mutatjuk be.



31. ábra Az ecetsav hidrokonzverziója az In/SiO₂(I) katalizátoron a reakció hőmérséklet függvényében halmozott területi diagramon ábrázolva. Az ecetsav térsébsége 1 h⁻¹. A hidrogén parciális nyomása 18,9 az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

Mint láttuk, a SiO₂ hordozók inertebb tulajdonságából adódóan, a nikkelt-oxid teljes mértékben fémmé redukálható már a szokványos előkezelési körülményeink között (19-20. ábra). A nagyobb mennyiségben kialakuló és rendelkezésre álló fém nikkelt miatt mindkét egyféműs, Ni/SiO₂ (I, II) hordozós katalizátor aktívabb, mint a megfelelő Al₂O₃ hordozós katalizátor (23. A ábra). Ahogy azt már a katalizátorhordozók jellemzésénél taglaltuk, a két mezopórusos SiO₂ szerkezeti különbsége hatással lehet a fém-oxidok redukálódására. Ezt támasztja alá a 32. ábra is, amelyen látható, hogy a Ni/SiO₂ (II) (32. C ábra) sokkal aktívabb, mint a Ni/SiO₂ (I) (32. A ábra) katalizátor. Valószínűleg a mikroporozitással is rendelkező, nagyobb felületű és nagymértékben rendezett, kis pórusnyílású, szabályos csöves csatornaszerkezetű SBA-15 hordozó nagyobb és sokkal homogénebb nikkelt felület kialakulását teheti lehetővé, még a csatornák eldugulását eredményező részecskék megjelenése mellett is. Az előkezelés során kialakuló fém nikkelt részecskék mérete kisebb, az aktív felület nagyobb, ezért az átalakulás mértéke is nagyobb. A csak nikkelt tartalmazó mintákon a fő termékek a metán, valamint a konszekutív reakciósor termékei, mint az acetaldehid, etanol, illetve az etil-acetát. Az Al₂O₃ hordozós Ni-katalizátorokon inkább a hidrokarbonilezés volt a jellemző. A SiO₂ hordozós

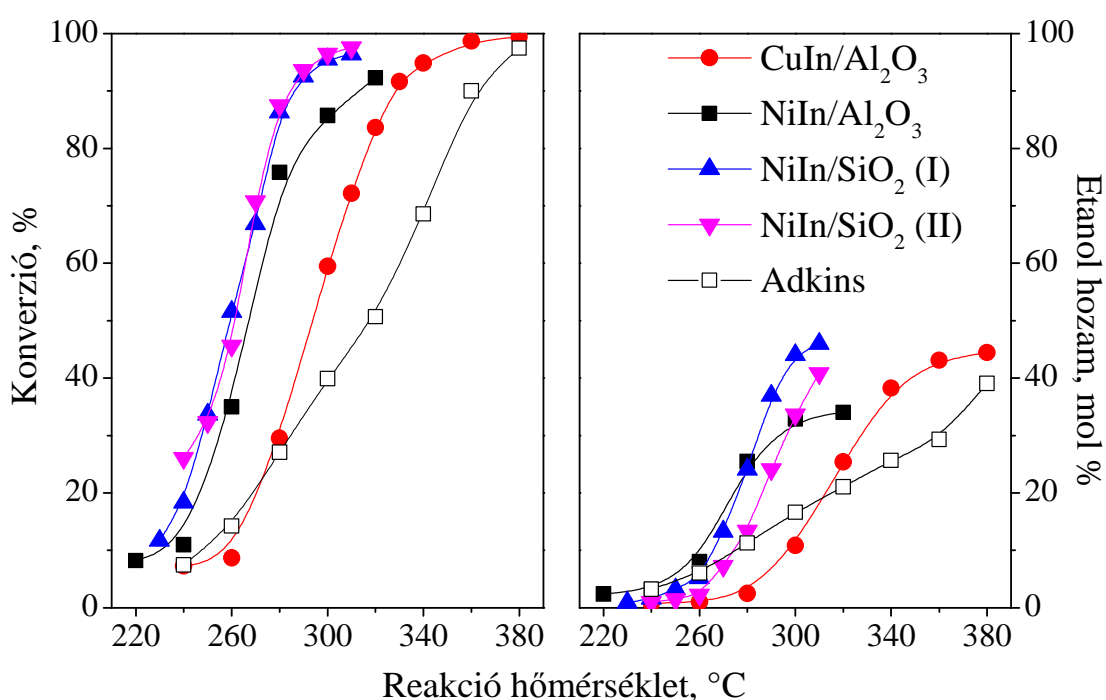
katalizátorokon azonban jelentősebb mennyiségben inkább az ecetsav lépcsőzetes redukciójának termékei képződnek és szignifikánsan más arányban képződnek a melléktermékek. Az erőteljesen rendezett szerkezetű, Ni/SiO₂ (II) katalizátornak kimagasló az acetaldehid hozama. Érdekes lehet ennek a jelenségnek a kinyomozása, abban az esetben, ha acetaldehid céltermékre lenne szükségünk.



32. ábra Az ecetsav hidrokonzverziója az (A) Ni/SiO₂ (I), a (B) NiIn/SiO₂ (I), a (C) Ni/SiO₂ (II) és a (D) NiIn/SiO₂ (II) katalizátoron a reakció hőmérséklet függvényében halmozott területi diagramon ábrázolva. Az ecetsav térssebessége 1 h⁻¹. A hidrogén parciális nyomása 18,9 az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

Indium hozzáadásával az egyfémű katalizátoroknál tapasztalt nagymértékű különbségek már nem jelentkeznek (32. B, D ábra). A nem kívánatos, gáznemű metán képződése teljes mértékben megszüntethető indium adalékolással. A két, hordozós katalizátoron közel egyforma az ecetsav konverziója, azonban a termékösszetételben némi különbséget lehet tapasztalni. A NiIn/SiO₂ (I) (32. B ábra) katalizátornál az NiIn/Al₂O₃-hoz hasonló indium hatás figyelhető meg. Mechanizmus váltás eredményeképp a lépésről-lépésre történő reakcióút termékei válnak fő termékekké. Megjelenik az első

hidrogénező/dehidratációs lépés terméke az acetaldehid, amely meghidrogéneződve etanollá alakul. Az etil-acetát a már tárgyalt, két lehetséges reakcióúton keresztül képződhet (Tishchenko, Fischer). Habár később látjuk, hogy a Fischer-észterezés már katalizátor jelenléte nélkül is végbemegy ilyen körülmények között, mégsem egyértelműen kizárható az acetaldehidből történő észter képződés sem. A NiIn/SiO₂ (II) (32. D ábra) katalizátoron szintén a konszekutív reakció válik dominánssá, azonban a közti- és melléktermékek hozama valamivel magasabb, mint a NiIn/SiO₂ (I) (32. B ábra) katalizátoron. Fontos megjegyezni, hogy a reakciókörülmények célszerű megváltoztatásával a nem kívánatos termékek képződése visszaszorítható és a céltermék etanol hozama maximalizálható.



33. ábra Az ipari Adkins és a kétfémes Al₂O₃, SiO₂ (I) és SiO₂ (II) hordozós katalizátorokon mért aktivitások és az etanol hozamok összehasonlítása. Az ecetsav térsébsége 1 h⁻¹. A hidrogén parciális nyomása 18,9 az ecetsav parciális nyomása 2,1 bar.

A 33. ábrán a kétfémes Al₂O₃ és SiO₂ (I, II) hordozós katalizátorok aktivitásait és etanol hozamait ábrázoltuk és hasonlítottuk össze egymással és az Adkins-típusú katalizátor megfelelő jellemzőivel. Az általunk készített, indiummal módosított katalizátorok kivétel nélkül aktívabbnak bizonyultak, mint az iparban, széles körben és régóta alkalmazott réz-kromit katalizátor. Ez mondható el a céltermék etanol hozamáról is. Észre kell venni, hogy a zsíralkoholok gyártására tökéletesített Adkins katalizátor a vizsgált teljes hőmérséklet tartományban a legszelektívebb alkoholra nézve. A reakciókörülmények megfelelő

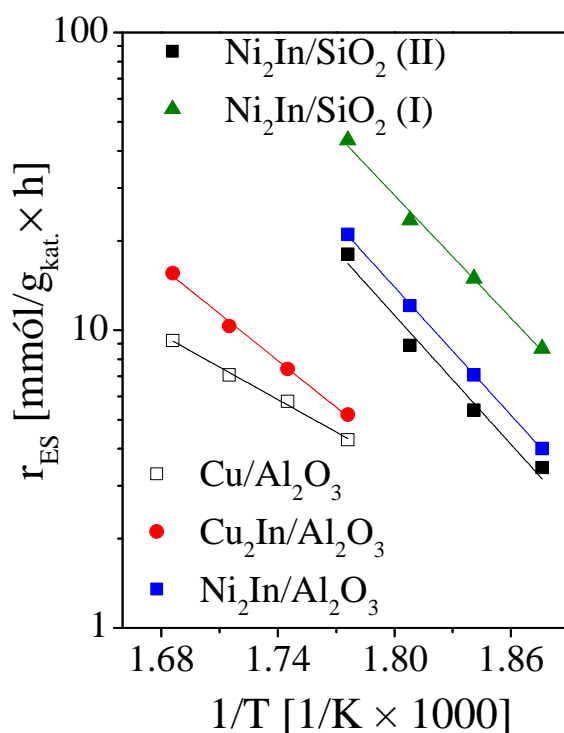
beállításával az általunk előállított katalizátorokat is csaknem teljesen szelektívvé lehet tenni etanolra. A 25. ábrán látható, hogy 320 °C felett a nem kívánatos termékek hozamai az Adkins katalizátoron képződő melléktermékek hozamaival összemérhetőek.

A minták ecetsav hidrokonzverziós aktivitási sorrendje a következő:

$$\text{Adkins} < \text{CuIn}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{NiIn}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{NiIn}/\text{SiO}_2 \text{ (I)}; \text{NiIn}/\text{SiO}_2 \text{ (II)}$$

5.3 Arrhenius paraméterek meghatározása különféle katalizátorokon

Az $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, valamint a kétfémes Al_2O_3 és SiO_2 (I, II) hordozós CuIn és NiIn katalizátorokon az ecetsav átalakulást 260-320 °C közötti hőmérséklet tartományban, a téridő függvényében vizsgáltuk. Meghatároztuk a különböző hőmérsékleten kapott konverziós görbék kezdeti meredekségét. A meredekség megadja a kezdeti reakciósebességet. Az ecetsav átalakulás kezdeti sebességeinek hőmérsékletfüggését Arrhenius ábrázolásban a 34. ábrán, a látszólagos aktiválási energiát és a látszólagos preexponenciális tényezőt pedig a 3. táblázatban mutatjuk be. (A látszólagos preexponenciális tényező a hőmérsékleten és az aktiválási energián kívül minden olyan tényezőt magába foglal, ami a reakciósebességet meghatározza).



34. ábra Az ecetsav hidrokonzverziójának összehasonlítása Arrhenius ábrázolásban.

Látható, hogy az indiummal módosított réz katalizátorban, a kialakuló új, aktív fémfázison a látszólagos aktiválási energia a másfélszerese a csak rézet tartalmazó katalizátoron kapott értéknek. A látszólagos preexponenciális tényezők esetén is megfigyelhető a jelentős különbség a két minta között. Ez utóbbi jól tükrözi, hogy az indium jelenléte a konszekutív reakció sebességét nagymértékben megnövelheti. A 34. ábra jól mutatja, hogy a réz alacsonyabb hidrogénező aktivitású, mint a nikkel. Indiumos adalékolás hatására aktivitás növekedés figyelhető meg. Nő az aktiválási energia és a preexponenciális tényező. A Ni_2In fázis aktívabb, mint a Cu_2In fázis, annak ellenére, hogy a NiIn/SiO_2 katalizátorokra nagyobb aktiválási energia értékeket kaptunk. Ez utóbbi tényező a szelektivitás igen kedvező változásában nyilvánul meg. Érdekes, hogy a három különféle NiIn -os mintán mind a látszólagos aktiválási energia, mind a preexponenciális tényező nagyon jó egyezést mutat. Ez arra enged következtetni, hogy ellentétben az irodalomban írtakkal, a hordozó nem játszik közvetlen szerepet az ecetsav hidrogénező átalakításában, viszont az aktív fémfelület kialakulását és azok hozzáférhetőségét biztosan befolyásolja.

3. táblázat A kinetikai mérésekből számolt Arrhenius paraméterek.

Katalizátor	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CuIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NiIn/SiO_2 (I)	NiIn/SiO_2 (II)
Látszólagos					
aktiválási	70	101	138	139	132
energia (kJ/mól)					
Látszólagos					
preexponenciális	16	23	32	32	32
tényező					
($\text{mmól}_{\text{E.S.}}/\text{g}_{\text{kat.}} \times \text{h}$)					

A mért látszólagos aktiválási energiák jól összemérhetőek a Rachmady és mtsi. által egyfémű Pt/TiO_2 hordozós katalizátorra meghatározott értékekkel [109].

5.4 Az ecetsav hidrokonzverziójának lehetséges reakciólépései

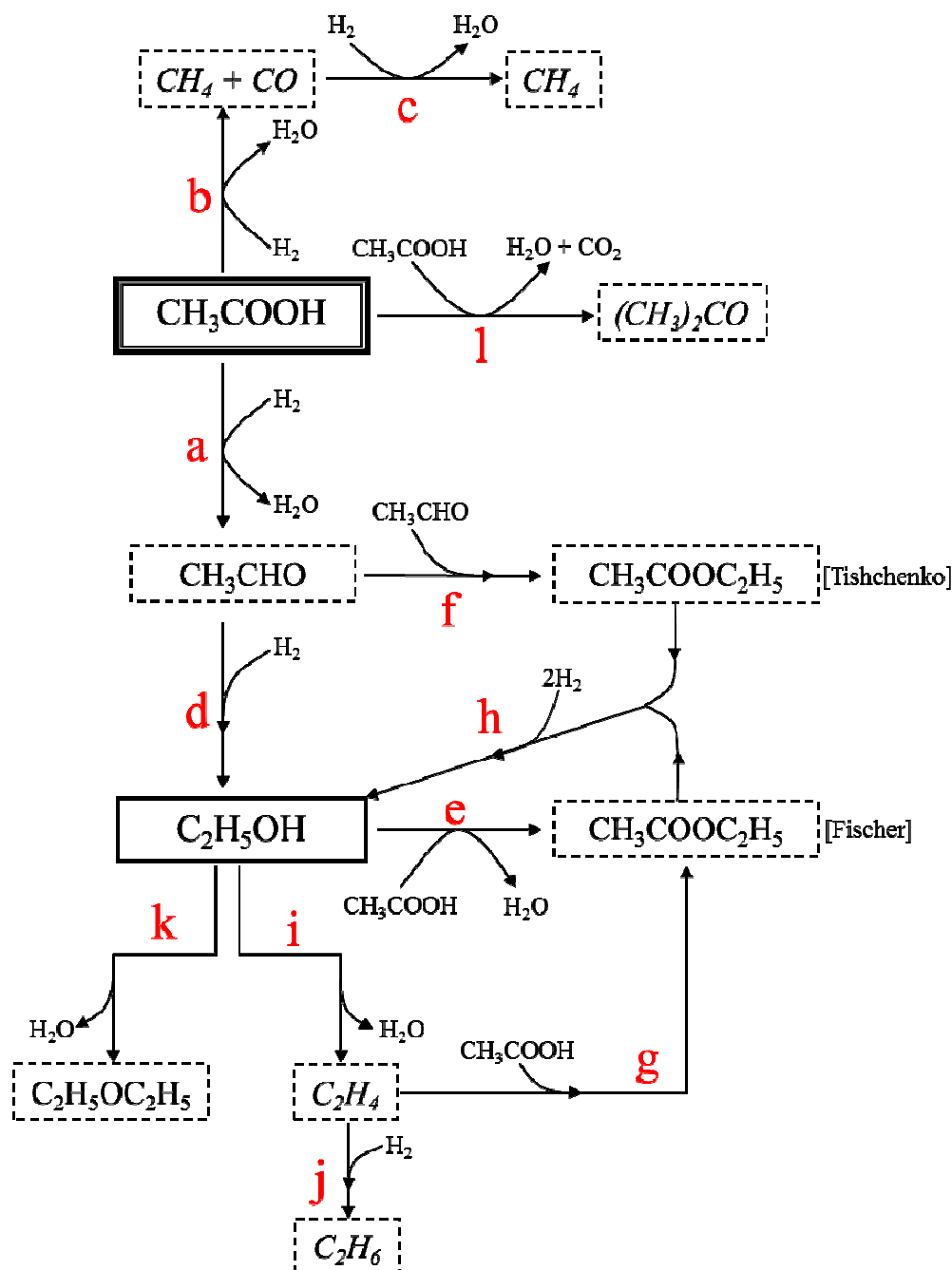
Az ecetsav katalitikus hidrokonzverziójának a fentebb bemutatott mérések alapján feltárt lehetséges reakcióit a 35. ábrán foglaltuk össze. A hidrogén a savmolekula C-C, C-O és a C=O kötéseit támadhatja meg.

Az ecetsav C-O kötésének hasítása minden katalizátoron jellemző, mely során acetaldehid és víz keletkezik (a reakció). Az egyfémes nikkel tartalmú mintákon általában azt tapasztaltuk, hogy acetaldehid nem volt kimutatható. Ez az egyfémes nikkel tartalmú mintákra jellemző hidrodekarbonilező aktivitásnak tulajdonítható, mely során az acetaldehid C-C kötését felhasítja és CH₄ valamint HCOH átmeneti termék képződik, amely utána CO-ra és H₂-re hasadhat fel. Az ecetsav C-C kötésének hidrodekarbonileződése során CH₄ és HCOOH átmeneti termék képződik, amely szintén CO-ra és H₂O-ra hasadhat fel (b reakció). Az általunk vizsgált egyfémes nikkel tartalmú katalizátorokon az összes szén-monoxid tovább redukálódott metánná (c reakció). Az egyfémes és kétfémes réztartalmú, valamint indiummal módosított nikkeltartalmú mintákon a C-C kötés hidrogenolízise nem figyelhető meg. A nikkelhez történő indium hozzáadásával keletkező Ni₂In intermetallikus fázisnak nincs hidrodekarbonilező aktivitása. Az új fázis az acetaldehid tautomerjének, a vinil-alkoholnak a C=C kötését képes telíteni és így etanol keletkezik (3. egyenlet, d reakció).



A reakciókörülményektől függően az etanol és az át nem alakult ecetsav egy része etil-acetátot képez, a Fischer-észterezéssel (e reakció). Egy másik lehetséges reakcióút a Tishchenko-féle reakció, amikor közvetlenül két acetaldehiddől jön létre az észter molekula (f reakció). Mint láttuk, az előbbi reakció katalizátor nélkül is végbemegy a reakciókörülmények között, ezért valószínűsíthetően a képződő észter legnagyobb hányada Fischer-észterezéssel képződik. Etilént és etánt nem tudtunk kimutatni, mindazonáltal nem zárható ki, hogy etil-acetát képződjön az ecetsav etilénre addícionálódásával (g reakció). Az így keletkező észterek hidrogenolízissel/hidrogénezéssel etanollá alakulnak, amely reakció az indiummal módosított katalizátoron a legjellemzőbb (h reakció). Az észterek hidrolízise leginkább a fémmentes hordozón játszódhat le. Fémek jelenlétében ennek a reakciónak a részesedése az átalakulásban csekély, legkisebb pedig a kétfémes katalizátorokon (27. ábra). Az etanol intramolekuláris dehidratációját csak a zeolit hordozós katalizátorokon tapasztaltuk a vizsgált reakciókörülmények között, viszont a képződő etilén nem, csak annak hidrogéneződése során képződő etán volt kimutatható a termékek között (i, j reakció). Az etanol intermolekuláris dehidratációja csak CuIn/Al₂O₃ mintán jelentkezett (22. D ábra), magasabb hőmérsékleten, amikor nagy az alkohol felületi borítottsága és nagy az átalakulás (k reakció). Az Al₂O₃ hordozó által katalizált melléreakcióban két molekula ecetsavból,

ecetsav-anhidrid köztterméken át aceton, CO₂ és víz jön létre (1 reakció), azonban ez a reakció csak a fémet nem tartalmazó hordozón és csak magasabb hőmérsékleteken figyelhető meg.



35. ábra Az ecetsav hidrokonzverzió lehetséges reakciólépéseinek sematikus ábrája a detektált termékek alapján.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A lignocellulóz vagy bármilyen típusú szerves hulladék pirolízise vagy anaerob lebontása során nagy mennyiségű, jellemzően 2-6 szénatomos karbonsav, főként ecetsav képződik. Az oxigéntartalom csökkentésével, pl. katalitikus hidrogénezéssel értékesebb termékekhez lehet jutni. A hidrogénezéssel kapott termék halmazállapota, illetve redukáltságának mértéke erősen függ az alkalmazott katalizátor szelektivitásától. A folyékony termékek, mint az alkoholok, észterek vagy éterek nagyobb értékűek, mint a gázok, pl. metán, szén-monoxid, etán, stb. Kiemelkedő fontosságú termékek az alkoholok, melyek amellet, hogy fontos vegyipari nyersanyagok, bioüzemanyagként is hasznosíthatóak. A zsíralkoholok zsírsav-észterekből történő előállítására régóta alkalmazzák az Adkins-típusú (réz-kromit) katalizátorokat. A katalizátorok krómtartalma miatt felmerülő környezetvédelmi aggályok új katalizátorok kifejlesztésére késztették a kutatókat.

A karbonsavak hidrogénezésére alkalmazható különféle oxidhordozós átmenetifém katalizátorokat leíró tudományos közlemények és szabadalmak elsősorban a nemesfém katalizátorokra (Pt, Re, Ru, Rh) helyezik a hangsúlyt. Munkánkban inkább az olcsóbb fémekre irányítottuk a figyelmünket, nevezetesen a rézre és a nikkelre, melyek a hidrogénezési reakciókban már sikeresen alkalmazott Adkins (Cu-kromit), Raney-Ni, Raney-Cu katalizátorok fő komponensei.

A fémek kationjait ioncserével mikropórusos zeolitokba vittük be. Reméltük, hogy a zeolitok redukálásával rendezett szerkezetű, hatékony, hordozós fém-katalizátorokhoz jutunk. Várakozásainkkal ellentétben a hagyományos Adkins katalizátorral összemérhető aktivitású katalizátorokat csak a legalacsonyabb Si/Al arányú, azaz a legmagasabb átmenetifém tartalommal rendelkező zeolitok alkalmazásával tudtuk elérni. A katalizátorok redukálása, az aktív fém részecskék kialakulása során a kationos helyeket protonok foglalják el. Az ily módon létrejövő H-formák, főleg víz jelenlétében nem stabilisak. A probléma kezelésére irányuló próbálkozásaink során felismertük, hogy az indium módosító fém bevitele a hordozó felületén Cu_2In , illetve Ni_2In intermetallikus vegyületek kialakulását eredményezi. Az új képződményeket hordozó aluminoszilikátok aktívabbak voltak az ecetsav szelektív redukálásában, mint az egyfémű Cu- illetve a Ni-formák.

Az indiummal módosított katalizátorokat a hordozós fém-ion vagy fém-oxid indium-oxiddal alkotott szilárd keverékének hidrogénes redukálásával állítottuk elő. A kétfémű katalizátorok kivétel nélkül magas aktivitással és alkohol szelektivitással képesek voltak az ecetsav hidrokonzverziójára. Szerkezeti, fizikai és kémiai tulajdonságaikat atomadszorpció

spektrofotometriával (AAS), induktív csatolású plazma atomemissziós spektrofotometriával (ICP-AES), N₂-adszorpciós mérésekkel, magas hőmérsékletű röntgen diffraktometriával (HT-XRD), hőmérséklet programozott hidrogénes redukcióval (H₂-TPR) és Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával (FT-IR) mérésekkel jellemeztük. A minták katalitikus viselkedését ecetsav szelektív redukciójában nagynyomású, átáramlásos csőreaktorban, 21 bar nyomáson és 220-380 °C hőmérséklet tartományban tanulmányoztuk. Célunk volt megismerni a két alapfém egyéni viselkedését, az indium módosító fémnek az egyfémű katalizátorokra gyakorolt hatását, valamint a különféle hordozók reakcióiban, illetve az aktív fémrészecskék kialakulásában betöltött szerepét.

Az erősen eltérő szerkezetű, alacsony szilícium és magas alumínium tartalmú (P, A, X) zeolitokban a réz teljes mennyisége, míg a nikkelnak csak kis hányada redukálódik a szokványos 450 °C-os hidrogénes aktiválás során. Az aktiválódáskor a zeolitok kristályossága eltérő mértékben károsodik a szerkezetétől és az ioncserével bejuttatott fém kationok redoxpotenciáljától függően. Az alacsony hőmérsékleten már teljes mértékben redukálódó réz-zeolitok sokkal nagyobb mértékű károsodást szenvedtek, mint a kevésbé redukálódó nikkell-zeolitok. A fém iontól függetlenül a legnagyobb mértékben a P-, míg legkevésbé az X-zeolit szerkezete károsodott.

A réz zeolitokon etanol, etil-acetát és kis mennyiségben etán volt a fő termék. Az etil-acetát melléktermék másodlagos reakcióban, a reaktáns ecetsav és a termék etanol észterezési reakciójában képződik, de katalizátoraink magasabb hőmérsékleten ezen észtert képesek teljes mértékben két etanol molekulává hidrogenolizálni/hidrogénezní. Az alkán képződés hátrányos mellékreakció, amely egyrészt kevésbé értékes gáznemű terméket eredményez, másrészt növeli a hidrogén felhasználást, ezért mindenképp kiküszöbölendő. A nem kívánatos etán a legkevésbé károsodott szerkezetű X-zeolit Brønsted-savas helyein képződik, mivel a savas helyek elősegítik az alkohol dehidratálódását etilénné, amely ezután könnyedén etánná hidrogéneződik az alkalmazott reakciókörülmények között. Az indium módosító fém hozzáadásával az aktivitás és az etanol hozam nagymértékben megnő, ugyanakkor az etán képződése teljes mértékben visszaszorul.

A katalizátorokat fém-ion vagy fém-oxid tartalmú prekursorok 450 °C-os redukálásával *in situ* a katalitikus reaktorban állítottuk elő. Ezen a hőmérsékleten a nikkell redukció nem teljes, ezért a Ni-zeolitok szerkezete nagyobb mértékben megőrződik. A csekélyebb mennyiségben jelen lévő, viszont erősebb hidrogénező aktivitással rendelkező fém nikkell így is hatékonyabban képes az ecetsav hidrokonzverziójára, mint a teljes mértékben redukált réz. Az egyfémű mintákon a domináns reakcióút a hátrányos, láncrövidüléssel járó

hidrodekarbonilezés, és a fő termék a metán. Az indium jelenléte a nikkel mellett drasztikus változást eredményez. Az aktivitás és a katalizátor stabilitásának növelése mellett a hidrodekarbonilezésről a lépésről-lépésre történő redukcióra terelte a reakció útját, nagy szelektivitással etanolt termelve, ráadásul mindezt 30 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten, mint az indiummal módosított réz zeolitok. A nagymértékű változás és javulás a Cu_2In fázishoz hasonló Ni_2In sztöchiometriai összetételű intermetallikus vegyület megjelenéséhez volt köthető.

A legérzékenyebb vizsgálati módszernek tekinthető katalitikus mérések alapján elmondhatjuk, hogy a kristályos zeolit szerkezet megővésének nincs pozitív hatása az aktivitásra vagy az etanol szelektivitásra. Kedvezőbb eredmények a szerkezetüket nagyobb mértékben elvesztő, de kisebb fémrészecskéket tartalmazó katalizátorokkal érhetők el. Az összeomló zeolitok elvesztik a mikroporozitásukat. A részben vagy teljesen amorf alumínium-szilikátok mezopórusaiban fém nanorészecskék alakulnak ki. A kristályosságát megőrző X-zeolit mikropórusaiból a redukálódó fém részecskék a zeolitkristályok külső felületére kényszerülnek, ahol nagyobb részecskékké agglomerálódnak. A fémek szintereződése, valamint az épen maradt szerkezetben jelenlévő Brønsted-savas helyek hátrányosan befolyásolják a katalitikus tulajdonságokat.

Továbbiakban a zeolitváz T-atomjainak oxidjait az alumínium- és a szilícum-oxidot használtuk hordozóként, hogy mélyebb ismereteket nyerjünk a hordozó hatásáról a katalitikus aktivitásra. Azt tapasztaltuk, hogy a hordozók kémiai és szerkezeti sajátosságai nagymértékben befolyásolták a rajtuk kialakuló fém részecskék tulajdonságait. A SiO_2 sokkal inertebb hordozónak bizonyult, mint az alumínium-oxid. Az utóbbi számos nem kívánatos mellékreakcióban mutatott aktivitást, amelyeket azonban az aktív fémfázisok jelenléte nagymértékben visszaszorított. A HT-XRD és H_2 -TPR mérésekből látható volt, hogy a rutin előkezelési hőmérsékleten SiO_2 (I, II) hordozókon a nikkel teljes mértékben kiredukálódott, míg az Al_2O_3 esetén csak megkezdődött a redukció. Az Al_2O_3 hordozós Ni-katalizátor aktivitása elmaradt a SiO_2 hordozós katalizátorok aktivitásától. A fém nikkel katalizálja az In_2O_3 redukcióját is, így elősegítve a Ni_2In intermetallikus fázis teljes mértékű kialakulását, aminek az aktivitás, stabilitás és etanol szelektivitás megnövelése köszönhető. A kedvező katalitikus viselkedést felmutató, laza és rendezetlen szerkezetű SiO_2 hordozó tág pórusrendszere miatt az anyagtranszport sokkal kevésbé gátolt, amely nemcsak a nikkel részecskék redukálódását, hanem a reaktánsok aktív helyekhez való hozzáférhetőségét is nagymértékben megkönnyíti. Ezzel szemben a nagymértékben rendezett SBA-15 hordozón a fém részecskék kialakulása és hozzáférhetősége korlátozottabb. A szabályos szerkezet és a

nagyobb felület a fémek nagyobb diszperzitásban való eloszlását volt képes biztosítani. Ugyanakkor a párhuzamos csövek belsejében kialakuló fém Ni és Ni_2In szemcséknek a teljes felülete nem hozzáférhető. Ennek ellenére közel azonos az aktivitása a röntgen-amorf SiO_2 hordozós katalizátoréval.

Azt tapasztaltuk, hogy az intermetallikus vegyületek megjelenésével az aktivitás gyorsabban változik a reakció hőmérséklettel, ami nagyobb aktiválási energiára utal. Arrhenius diagramok meghatározásával ez az észlelés ténylegesen megerősíthető volt. Az indium tartalmú katalizátorokra nagyobb látszólagos aktiválási energiát és preexponenciális tényezőt határoztunk meg, mint az indiumot nem tartalmazó fémkatalizátorokra. Az indium módosító, az egyszerű geometriai megfontolás szerint hígító fém jelenléte a konszekutív, etanol termelésére vezető reakció sebességét nagymértékben megnöveli. A Ni_2In fázis megjelenése a Cu_2In fázishoz képest további reakciósebesség növekedést eredményezett, annak ellenére, hogy magasabb aktiválási energia értékeket mértünk. Ez utóbbi tényező a szelektivitás igen kedvező változásában is megnyilvánult. A három, különféle, jól definiált NiIn-os mintán mind a látszólagos aktiválási energia, mind a preexponenciális tényező nagyon jó egyezést mutatott. Ez arra enged következtetni, hogy ellentétben az irodalomban írtakkal, a hordozó nem játszik közvetlen szerepet az ecetsav hidrogénező átalakításának mechanizmusában, viszont az aktív fémfelület kialakulását és azok hozzáférhetőségét biztosan befolyásolja.

A mérési eredmények alapján sikerült az alkalmazott katalizátorokon végbemenő lehetséges reakciólépéseket feltérképezni. Az ecetsav C-O kötésének hasítása minden katalizátoron jellemző, mely során acetaldehid és víz keletkezik. Az egyfémes nikkeltartalmú mintákon acetaldehid nem kimutatható, amely a hidrodekarbonilező aktivitásnak tulajdonítható. Az acetaldehid C-C kötését felhasítva CH_4 valamint HCOH átmeneti termék képződik, amely utána CO-ra és H_2 -re hasadhat fel. Az ecetsav C-C kötésének hidrogenolízise során CH_4 és HCOOH átmeneti termék képződik, amely CO-ra és H_2O -ra hasadhat fel. Az általunk vizsgált egyfémes nikkeltartalmú katalizátorokon az összes szén-monoxid tovább redukálódik metánná. Az indium hozzáadásával létrejövő Ni_2In intermetallikus fázis teljes mértékben képes kiküszöbölni a hidrodekarbonilező aktivitást, mégpedig a kétfémes katalizátorok esetében felmerülő számos hatás közül valószínűleg döntően a felület elektronsűrűségének csökkentése miatt, az indium atomok hígító hatásából eredően. Az új kétfémes fázison az acetaldehid tautomerjének, a vinyl-alkohol $\text{C}=\text{C}$ kötésének telítése révén nagy mennyiségben etanol képződik. Az etil-acetát képződése nem kerülhető el, mert ilyen reakciókörülmények között az észter képződés katalizátor nélkül is végbemegy. Azonban az

aktív intermetallikus fázisok megjelenése nagymértékben lecsökkenti a hozamát, két etanol molekulává történő hidrogenolízisével/hidrogénezésével.

A kísérleti munka során sikerült a régi típusú, krómtartalmú Adkins katalizátornál nagyobb aktivitású és alkohol szelektivitású, kétfémes katalizátorokat előállítanunk ecetsav etanollá történő szelektív redukciójára. Az általunk készített minták enyhébb reakciókörülmények között, állandó aktivitási szinten, fáradás nélkül képesek alkohol előállítására biomassza eredetű, rövid szénláncú karbonsavak hidrogénező átalakításával.

7. SUMMARY

By pyrolysis or anaerobic digestion of lignocellulose or any type of organic waste high amount of carboxylic acids with 2-6 carbon atoms, mainly acetic acid is produced. By reducing the oxygen content e.g. by catalytic hydrogenation more valuable products can be obtained. The physical state and the reduction extent of these hydrogenated products strongly depend on the selectivity of the applied catalyst. Liquid products, such as alcohols, esters or ethers are of higher value than gaseous products, such as methane, carbon monoxide, ethane, etc. Alcohols have outstanding importance because they are important chemical raw materials and can be used as transportation fuel as well. For a long time Adkins-type (copper-chromite) catalysts are utilized to produce fatty alcohols from fatty acid esters. However, since the chromium content raises environmental concerns, researchers are focusing on to develop novel type catalysts.

Recent publications and patents describe mainly noble metals (Pt, Re, Ru, Rh) supported on various type transition metal oxide supports for hydrogenation of carboxylic acids. In our research, we have focused on less expensive metals, namely on copper and nickel as main components of Adkins (copper chromite), Raney-Ni and Raney-Cu type catalysts successfully applied for hydrogenation reactions.

Metal cations were introduced into microporous zeolites by ion exchange. We assumed that by reduction of ion-exchanged zeolites we could obtain highly ordered, efficient zeolite supported metal catalysts. In contrary, only zeolites with the lowest Si/Al ratio, e.g. with the highest transition metal content had as good activity as the conventional Adkins catalyst. During catalysts reduction and formation of active metal particles, protons occupy the cation-exchange positions in zeolites. Thus, the H-form of the zeolites is not stable enough, especially in the presence of water. Attempting to solve this problem, we recognized that introduction of modifying indium metal results in the formation of Cu_2In and Ni_2In intermetallic compounds on the catalyst surface. The aluminosilicate supported new species were more active in the selective reduction of acetic acid, than the monometallic Cu and Ni catalysts.

Cu- and Ni-containing catalysts were produced by reduction of ion-exchanged zeolites. Indium modified bimetallic varieties were prepared from the solid-state mixture of indium oxide and Cu- or Ni-oxide catalysts by reductive reaction. All bimetallic catalysts were highly active and selective in hydro-conversion of acetic acid to alcohol. Structural, physical and

chemical properties of the samples were characterized by atomic adsorption spectrophotometry (AAS), inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry (ICP-AES), nitrogen adsorption measurements, high-temperature X-ray powder diffractometry (HT-XRD), temperature programmed H₂-reduction (H₂-TPR) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). Catalytic behavior of samples in selective reduction of acetic acid was investigated in a high pressure fixed bed flow-through reactor at 21 bar total pressure and in the temperature range of 220-380 °C. Our objective was to study the distinct properties of basic metals, the effect of indium modification on the monometallic catalysts, and the role of various supports in the reaction and the formation of active metallic surface.

On low silica and high alumina containing zeolites with different structures, total amount of copper, but only a small part of nickel can be reduced to metallic state by activation in hydrogen at 450 °C. By activation, crystalline structure of zeolites is deteriorated in different extents depending on the structure type and redox potential of cations incorporated by ion-exchange. In the case of copper reducible at lower temperature, the structural destruction was higher than that of in less reducible nickel. According to HT-XRD and N₂-adsorption results, the lattice destruction strongly depends on the structure type of parent zeolite. The structure of zeolite X deteriorated the least, whereas zeolite P suffered the highest damage, regardless of the quality of metal ions.

On monometallic copper zeolites ethanol, ethyl acetate and a small amount of ethane were the main products. Ethyl acetate by-product is formed in a secondary esterification reaction of the acetic acid reactant and the product ethanol, however our catalysts can hydrogenolize this ester to two molecules of alcohol at higher temperatures. Alcantane formation is a disadvantageous side reaction, resulting in generation of less valuable gas-phase products and increasing hydrogen consumption. Therefore, elimination of this reaction route is necessary. Undesirable ethane is formed over the Brønsted acid sites of the least deteriorated zeolite X, since acidic sites can promote dehydration of alcohol to ethylene, easily hydrogenated subsequently to ethane under the applied reaction conditions. By addition of modifying indium metal, the activity and ethanol yield is highly increased, whereas ethane formation is completely suppressed.

Catalysts were prepared by reduction of metal ion or metal oxide containing precursors *in situ* in the catalytic reactor at 450 °C. Nickel cannot be reduced totally to metallic state at this temperature, therefore, the crystalline structure of Ni-zeolites can be preserved to a higher extent. Due to the stronger hydrogenation activity of nickel, even this smaller amount of

metallic nickel can convert acetic acid more effectively to alcohols, than the fully reduced copper catalysts. On monometallic catalysts the dominant reaction route is chain shortening hydro-decarbonylation, and methane is the main product. The presence of indium along with nickel results in drastic changes. The activity and stability of the catalyst is increased and the reaction pathway was redirected to a step-by-step reduction, producing selectively ethanol at 30°C lower temperature than indium modified copper zeolites. The appearance of an intermetallic compound with stoichiometric composition of Ni_2In , similar to the former Cu_2In phase was responsible for the improvement of activity and catalyst selectivity.

According to catalytic results, considered the most sensitive method, the preserved crystalline zeolite structure does not have any positive effect on the catalytic activity or on ethanol selectivity. More favorable results can be obtained over structure deteriorated catalysts containing smaller metal clusters. Zeolites lose their microporosity during the structural collapse. Metal nanoparticles are formed in the mesopores of partially or completely amorphous aluminosilicates. In zeolite X metal nanoparticles from the preserved micropores are forced to migrate to the outer surface of the zeolite crystals, agglomerating to larger particles during reduction. Metal sintering and the presence of Brønsted acid sites in undamaged structure have disadvantageous effect on the catalytic properties.

In order to get deeper knowledge about the effect of support on catalytic activity, we also studied alumina and silica supports, the oxidic components of zeolite frameworks. It was found that, properties of the formed metal particles were greatly influenced by the chemical and structural character of the supports. SiO_2 proved to be more inert support than Al_2O_3 . The latter has shown catalytic activity in a number of undesirable side reactions that could be suppressed by the presence of metal phases. HT-XRD and H_2 -TPR results showed that nickel could be fully reduced over SiO_2 (I, II) supports at routine pretreatment temperature, however on Al_2O_3 reduction has just begun at this stage. Ni supported on Al_2O_3 catalyst has lower activity than SiO_2 supported catalyst. Metallic nickel catalyzes the reduction of In_2O_3 , promoting the complete formation of Ni_2In intermetallic phase, which increase the activity, stability and ethanol selectivity. SiO_2 with disordered structure shows favorable catalytic behavior. Due to its loose and wide pore structure, the mass transport is less inhibited, the accessibility and reducibility of nickel particles is greatly facilitated. In contrast, formation and accessibility of metal particles is limited over highly ordered SBA-15 support. The regular structure and higher surface area of SBA-15 can provide better metal distribution with higher dispersion. However, inside the parallel tubes the total surface of metallic nickel and

Ni₂In particles is not available. In spite of this fact, its catalytic activity is almost similar to the X-ray amorphous SiO₂ support.

We have found that the catalytic activity is rapidly changing with reaction temperature by appearance of intermetallic compounds, indicating higher activation energy. This observation was confirmed by determination of Arrhenius plots. We determined higher activation energy and pre-exponential factor over indium containing catalysts than over metal catalysts without indium. According to simply geometric considerations, the diluting metallic indium can greatly enhance the reaction rate leading to the consecutive production of ethanol. Compared to Cu₂In phase, appearance of Ni₂In phase resulted in further increase of reaction rate despite of the measured higher activation energy values. The latter factor is manifested in a very positive change in selectivity as well. Over the three different, well-defined NiIn containing samples both apparent activation energy and pre-exponential factor values showed very good agreement. This suggests that, in contrary to literature, supports does not play a direct role in the mechanism of acetic acid hydro-conversion, however it certainly influences the formation and the accessibility of active metallic surface.

Possible reaction routes for acetic acid hydro-conversion over the applied catalysts were also determined. Over all the studied catalysts the cleavage of C-O bond of acetic acid proceeds, providing acetaldehyde and water. Over monometallic nickel containing catalysts, acetaldehyde cannot be detected because of their hydro-decarbonylation activity. The cleavage of C-C bond of acetaldehyde results in formation of CH₄ and HCOH intermediate products, which can decompose to H₂ and CO. By the C-C bond hydrogenolysis of acetic acid CH₄ and HCOOH intermediate products are formed, which can also decompose to H₂ and CO. Over the monometallic catalysts, all carbon monoxide is reduced to methane.

The Ni₂In intermetallic phase generated by addition of indium can totally eliminate the hydro-decarbonylation activity. Among the numerous potential impacts emerging in the case of bimetallic catalysts, this effect most probably is due to the dilution effect of indium atoms resulting in decreased surface electron density. Over the new intermetallic phase ethanol is generated in high quantity by the C=C bond saturation of vinyl alcohol, being a tautomer of acetaldehyde. The formation of ethyl acetate cannot be avoided because ester formation can proceed even without catalyst by the applied reaction circumstances. However, appearance of intermetallic phases significantly decreases the yield of ethyl acetate by its hydrogenolysis to two molecules of ethanol.

In our study, we could develop bimetallic catalysts with higher activity and alcohol selectivity than the old-type, chromium containing Adkins catalyst for the reduction of acetic

acid to ethanol. Our catalysts can produce alcohols from biomass derived short chain carboxylic acids by hydrogenation at milder reaction conditions than the Adkins catalysts, without any loss of activity.

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt által nyújtott személyi támogatásával valósult meg. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Elsősorban szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Onyestyák Györgynek, a munkám során nyújtott, mindenre kiterjedő segítségét és támogatását.

Szeretném megköszönni Dr. Valyon Józsefnek, aki lehetővé tette számomra, hogy a kutatásaimat az MTA Anyag- és Környezetkémiai Intézet Környezetkémiai Csoportjában végezhessem, valamint értékes szakmai tanácsaival emelte a dolgozatom színvonalát.

Külön köszönöm Dr. Kalló Dénesnek, Dr. Szegedi Ágnesnek és Wellischné Farkas Ágnesnek a rengeteg hasznos szakmai tanácsot, technikai segítséget és ösztönzést.

Továbbá hálával tartozom az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, illetve a Környezetkémiai Csoport valamennyi munkatársának a sok támogatásért és segítségért, amit az évek során kaptam.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani a családomnak a belém vetett töretlen hitükért, támogatásukért és bizalmukért.

9. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098.
- [2] J.N. Cheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7164-7183.
- [3] H.N. Chang, N.J. Kim, J. Kang, C.M. Jeong, *Biotechnol. Bioprocess. Eng.* 15 (2010) 1-10.
- [4] E. Furimsky, *Appl. Catal. A* 199 (2000) 147-190.
- [5] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8075-8098.
- [6] J.D. Stroupe, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 569-572.
- [7] U.R. Kreutzer, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 343-348.
- [8] K. Kochloefl, G. Maletz, G. Hausinger, M. Schneider, in: L. Gucci et al. (Eds), *New Frontiers in Catalysis*, Elsevier Science Publishers B. V., Budapest, 1992, pp. 2559-2563.
- [9] S. Hark, M. Härröd, P. Møller, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 539-544.
- [10] R. Prasad, P. Singh, *Bull. Chem. Reac. Eng. Catal.* 6 (2) (2011) 63-113.
- [11] Y. Takeda, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2221-2223.
- [12] M. Toba, S. Tanaka, S. Niwa, F. Mizukami, Zs. Koppány, L. Gucci, K. Cheah, T. Tang, *Appl. Catal. A* 189 (1999) 243-250.
- [13] Y. Hara, K. Endou, *Appl. Catal. A* 239 (2003) 171-195.
- [14] F.B. Passos, D.A.G. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.* 178 (1998) 478-488.
- [15] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1905-1911.
- [16] H. Katalin: *Energiahordozók*, Phare Program HU-94.05, Miskolc (1998) 10.
- [17] J. Halász, I. Hannus, I. Kiricsi: *Környezetvédelmi technológia*, JATEPress, Szeged (2007) 91, 212, 122.
- [18] D.J. Hayes, *Catal. Today* 145 (2009) 138-151.
- [19] G. Knothe, *Prog. Energ. Comb. Sci.* 36 (2010) 364-373.
- [20] G. Knothe, *Top. Catal.* 53 (2010) 714-720.
- [21] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, *Fuel Proc. Techn.* 90 (2009) 1502-1514.
- [22] Nur Ashikin Ab Rahman, M.A. Olutoye, B.H. Hameed, *Biores. Tech.* 102 (2011) 9749-9754.
- [23] T. Danutai, S. Jongpatiwut, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D.E. Resaco, *App. Catal. A: Gen.* 361 (2009) 99-105.
- [24] S. Yan, C. DiMaggio, S. Mohan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y. Simon Ng, *Top. Catal.* 53 (2010) 721-736.

-
- [25] J. Hancsók, M. Krár, A. Holló A. Thernesz, Magyar Kémikusok Lapja 61 (2006) 260-264.
- [26] I. Kubičková, M. Snare, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, D. Yu. Murzin, Catalysis Today 106 (2005) 197-200.
- [27] B. Donnis, R. G. Egeberg, P. Blom, K. G. Knudsen, Top. Catal 52 (2009) 229-240.
- [28] D. Kubička, P. Šimáček, N. Žilková Top. Catal. 52 (2009) 161-168.
- [29] M. Krár, A. Ternesz, Cs. Tóth, T. Kasza, J. Hancsók (2010) in I. Halász (ed.) Silica and Silicates in Modern Catalysis, Transworld Research Network, Kerala
- [30] M. Snare, I. Kubičková, P. Mäki-Arvela, D. Chichova, K. Eränen, D. Yu. Murzin Fuel, 87 (2008) 933-945.
- [31] P. Simáček, D. Kubička, G. Sebor, M. Pospisil, Fuel, 88 (2009) 456-460.
- [32] O.I. Senol, E.M. Ryymin, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, J. Mol. Catal. A. 268 (2007)1-8.
- [33] I. Sebos, A. Matsoukas, V. Apostolopoulos, N. Papayannakos, Fuel 88 (2009) 145-149.
- [34] S. Bezergianni, A. Kalogianni, Biores. Techn. 100 (2009) 3927-3932.
- [35] O.I. Senol, T.R. Viljava, A.O.I. Krause, Appl. Catal. A. 326 (2007) 236-244.
- [36] D. Kubička, L. Kaluza, Appl. Catal. A. 73 (2010) 199-208.
- [37] P. Mäki-Arvela, M. Snare, K. Eränen, J. Myllyoja, D.Yu. Murzin, Fuel 87 (2008) 3543-3549.
- [38] S. Lestari, I. Simakova, A. Tokarev, P. M. Arvela, K.Eränen, D. Y. Murzin, Catal. Lett. 122 (2008) 247-251.
- [39] T. Morgan, D. Grubb, E. S. Jimenez, M. Crocker, Top. Catal. 53 (2010) 820-829.
- [40] T. Sooknoi, T. Danuthai, L. L. Lobban, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, J. Catal. 258 (2008) 199-209.
- [41] V.A. Yakovlev, S.A. Khromova, O.V. Sherstyuk, V.O. Dundich, D. Yu. Ermakov, V.M. Novopashina, M.Yu. Lebedev, O. Bulavchenko, V.N. Parmon, Catal. Today 144 (2009) 362-366.
- [42] E.W. Ping, R. Wallace, J. Pierson, T.F. Fuller, C.W. Jones, Micro- and Mesopor. Mat. 132 (2010) 174-180.
- [43] J. Monnier, H. Sulimma, A. Dalai, G. Caravaggio, Appl. Catal. A. 382 (2010) 176-180.
- [44] M. Krár, S. Kovács, D. Kalló, J. Hancsók, Bioresource Technol. 101 (2010) 9287-9293.
- [45] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 8075-8098.
- [46] S. Dutta, S. De, B. Saha, I. Alam, Catal. Sci. Techn. 2 (2012) 2025-2036.

-
- [47] A.L. Jongerius, R. Jastrzebski, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, J. Catal. 285 (2012) 315-323.
- [48] M.Á.G. Borja, D.E. Resasco, Energy and Fuels, 25 (2011) 4155-4162.
- [49] Y.C. Lin, C.L. Li, H.P. Wan, H.T. Lee, C.G. Liu, Energy and Fuels, 25 (2011) 890-896.
- [50] H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena, Renew. Sust. En. Rev. 12 (2008) 504-517.
- [51] M.F. Demirbas, Appl. Energy. 86 (2009) S151-S161.
- [52] N. Dahmen, E. Dinjus, E. Henrich, Oil Gas Eur. Mag. 1 (2007) 31-34.
- [53] D. Kubička, Collect. Czech. Chem. Commun. 73 (2008) 1015-1044.
- [54] S.S. Toor, L. Rosentahl, A. Rudolf, Energy 36 (2011) 2328-2342.
- [55] D.L. Barreiro, W. Prins, F. Ronsse, W. Brilman, Biom. Bioen. (2013), DOI:10.1016/j.biombioe.2012.12.029.
- [56] U. Jena, K.C. Das, Energ. Fuel 25 (2011) 5472-5782.
- [57] S. Bensaid, R. Conti, D. Firo, Fuel 94 (2012) 324-332.
- [58] K.D. Mahler, D.C. Bressler, Biores. Techn. 98 (2007) 2351-2368.
- [59] I. Demiral, S. Şensöz, Biores. Techn. 99 (2008) 8002-8007.
- [60] A. Demirbaş, En. Conv. Manag. 42 (2001) 1657-1378.
- [61] S. Zhang, Y. Yan, T. Li, Z. Ren, Biores. Techn. 96 (2005) 545-550.
- [62] Z. Qi, C. Jie, W. Tiejun, X. Ying, En. Conv. Manag. 48 (2007) 87-92.
- [63] Z. He, X. Wang, Catal. Sust. En. 1 (2012) 25-52.
- [64] R. French, S. Czernik, Fuel. Proc. Techn. 91 (2010) 25-32
- [65] F.M. Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hoogendoorn, Appl. Catal. B, 96 (2010) 57-66.
- [66] T.P. Vispute, H. Zhang, A. Sanna, R. Xiao, G.W. Huber, Science, 330 (2010) 1222-1227.
- [67] V.N Parmon, Catal. Today, 35 (1997) 153-162.
- [68] G. Centi, S. Perathoner, Top. Catal. 52 (2009) 948-961.
- [69] G.W. Huber, A. Corma, Angew. Chem. 46 (2007) 7184-7201.
- [70] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, Angew. Chem 46 (2007) 7164-7183.
- [71] T. Eggeman, D. Verser, Appl. Biochem. Biotechnol. 121-124 (2005) 605-618.
- [72] M.T. Holtzapple, R.R. Davison, M.K. Ross, S.A. Lee, M. Nagwani, C.M. Lee, C. Lee, S. Adelson, W. Kaar, D. Gaskin, H. Shirage, N.S. Chang, V.S. Chang, M.E. Loescher, Appl. Biochem. Biotechnol. 77-79 (1999) 609-631.
- [73] M.T. Holtzapple, C.B. Granda, Appl. Biochem. Biotechnol. 156 (2009) 525-536.

-
- [74] J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts, Discoveries, Concepts, and Applications*, 1983, John Wiley and Sons, USA.
- [75] F. Tao, S. Zhang, L. Nguyen, X. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7980-7993.
- [76] F. Tao, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7977-7979.
- [77] J.W. Wu, Y.T. Pan, S. Warren, X. Yin, H. Yang, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8066-8074.
- [78] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston, *Chem. Rev.* 108 (2008) 845-910.
- [79] L. Béla, P. János, Sz. Pál, *Általános és Szervetlen Kémia*, Tankönyvkiadó, 1959, Budapest, 638.
- [80] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, DOI: 10.1002/0471238961.0914040919120120.a01.pub2
- [81] C.G. Granqvist, *Appl. Phys. A* 57 (1993) 19-24.
- [82] C. Kind, C. Feldmann, A. Quintilla, E. Ahlswede, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5269-5274.
- [83] M.M. Hamasha, T.P. Dhakal, K. Alzoubi, C.R. Westgate, *Indium: Properties, Technological Applications and Health Issues*, 2013, Nova Science Publishers, New York. 159-186.
- [84] A. Qurashi, E.M. El-Maghraby, T. Yamazaki, T. Kikuta, *J. Alloy. Comp.* 480 (2009) L9-L12.
- [85] K.C. Kam, F.L. Deepak, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 397 (2004) 329-334.
- [86] A. Qurashi, E.M. El-Maghraby, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, *J. Alloy. Comp.* 481 (2009) L35-L39.
- [87] A. Qurashi, E.M. El-Maghraby, T. Yamazaki, T. Kikuta, *Sens. Actuat. B* 147 (2010) 48-54.
- [88] F. Lónyi, H.E. Solt, J. Valyon, Al. Boix, L.B. Gutierrez, *J. Mol. Catal.* 345 (2011) 75-80.
- [89] H. Decolatti, H. Solt, F. Lónyi, J. Valyon, E. Miró, L. Gutierrez, *Catal. Today* 172 (2011) 124-131.
- [90] J.A. Perdigon-Melon, A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* 234 (2005) 421-430.
- [91] M. Chen, J. Xu, Y.M. Liu, Y. Cao, H.Y. He, J.H. Zhuang, *Appl. Catal. A* 377 (2010) 35-41.
- [92] M. Chen, J.L. Wu, Y.M. Liu, Y. Cao, K.N. Fan, *Catal. Comm.* 12 (2011) 1063-1066.
- [93] H. Lorenz, W. Jochum, B. Klötzer, M. Stöger-Pollach, S. Schwarz, K. Pfaller, S. Penner, *Appl. Catal. A* 2008, 347, 34-42.
- [94] Y. Men, G. Kolb, R. Zapf, M. O'Connell, A. Ziogas, *Appl. Catal. A* 2010, 380, 15-20.

-
- [95] A. Jahel, P. Avenier, S. Lacombe, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, J. Catal. 2010, 272, 275-286.
- [96] A. Jahel, V.M. Baslé, C. Chizallet, P. Raybaud, J. O. Fourcade, J.C. Jumas, P. Avenier, S. Lacombe, J. Phys. Chem. 116 (2012) 10073-10083.
- [97] S.A. Bocanegra, A.A. Castro, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, Appl. Catal. A 2007, 333, 49-56.
- [98] F.A. Marchesini, C.A. Querini, E.E. Miró, F.G. Requejo, J.M. Ramallo-López, Catal. Com. 2008, 10, 355-358.
- [99] F.A. Marchesini, S. Irusta, C.A. Querini, E.E. Miró, Appl. Catal. A: Gen. 348 (2008) 60-70.
- [100] T. Turek, D.L. Trimm, N.W. Cant, Catal. REv. Sci. Eng. 36 (1994) 645-683.
- [101] D.S. Brands, E.K. Poels, A. Bilek, Appl. Catal. A:Gen. 184 (1999) 279-289.
- [102] J.W. Evans, N.W. Cant, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, Appl. Catal. A: Gen. 6 (1983) 355-362.
- [103] L. Xu, Y. Xu, Catal. Today. 165 (2011) 96-105.
- [104] P. Claus, M. Lucas, B. Lucke, T. Berndt, P. Birke, Appl. Catal. A: Gen. 79 (1991) 1-18.
- [105] K.I. Gursahani, R. Alcalá, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Appl. Catal. A: Gen. 222 (2001) 369-392.
- [106] O.A. Ferretti, J.P. Bournoville, G. Mabilon, G. Martino, J.P. Candy, J.M. Basset, J. Mol. Catal. 67 (1991) 283-294.
- [107] K. Zhang, H. Zhang, H. Ma, W. Ying, D. Fang, Catal. Lett. (2014) DOI: 10.1007/s10562-014-1210-z.
- [108] R. Alcala, J.W. Shabaker, G.W. Huber, M.A. Sanchez-Castillo, J.A. Dumesic, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2074-2085.
- [109] W. Rachmady, M.A. Vannice, J. Catal. 192 (2000) 322-334.
- [110] W. Rachmady, M.A. Vannice, J. Catal. 209 (2002) 87-98.
- [111] H.G. Maynar, C. Paun, R. Pilus, D.W. Rooney, J.M. Thompson, C. Hardacre, Chem. Commun. 46 (2010) 6279-6281.
- [112] S. Zhang, X. Duan, L. Ye, H. Lin, Z. Xie, Y. Yuan, Catal. Today 215 (2013) 260-266.
- [113] Z. Wang, G. Li, X. Liu, Y. Huang, A. Wang, W. Chu, X. Wang, N. Li, Catal. Comm. 43 (2014) 38-41.
- [114] N. Joshi, A. Lawal, Chem. Eng. Sci. 84 (2012) 761-771.

-
- [115] L. Boda, Gy. Onyestyák, H. Solt, F. Lónyi, J. Valyon, A. Ternesz, *Appl. Catal. A: Gen.* 374 (2010) 158-169.
- [116] V. Pallassana, M. Neurock, *J. Catal.* 209 (2002) 289-305.
- [117] H. Wan, R.V. Chaudary, B. Subramaniam, *Energy & Fuels* 27 (2013) 487-493.
- [118] H. Olcay, L. Xu, Y. Xu, G.W. Huber, *Chem. Cat. Chem.* 2 (2010) 1420-1424.
- [119] H. Olcay, Y. Xu, G.W. Huber, *Green Chem.* 16 (2014) 911-924.
- [120] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredericson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [121] H. János, H. István, K. Imre, *A környezetvédelmi technológia alapjai*, 1998, József Attila Tudományegyetem, 58.
- [122] H. Beyer, P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, *Faraday Transactions I.* 72 (1976) 674-685.
- [123] R.G. Herman, J.H. Lunsford, H. Beyer, P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2388.
- [124] P.A. Jacobs, W. De Wilde, R.A. Schoonheydt, J.B. Uytterhoeven, H. Beyer, *Faraday Transactions I.* 72 (1976) 1221
- [125] P.A. Jacobs, M. Tielen, J.P. Linart, J.B. Uytterhoeven, H. Beyer, *Faraday Transactions I.* 72 (1976) 2793.
- [126] M.V. Twigg, M.S. Spencer, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 161-174.
- [127] Y.N. Jang, C.C. Kao, T. Vogt, Y. Lee, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 2305-2308.
- [128] G. Vezzalini, S. Quartieri, *Zeolites* 13 (1993) 34-42.
- [129] W.M. Meier, D.H. Olson, Ch. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths London, (1996) 4th Rev. Ed.
- [130] P.R. Subramanian, D.E. Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 10(1989) 554-568.
- [131] Z. Bahari, E. Dichi, B. Legendre, J. Dugué, *Thermochim. Acta* 401 (2003) 131-138.
- [132] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5963-5971.
- [133] Sz. Harnos, Gy. Onyestyák, J. Valyon, *Appl. Catal. A: Gen.* 439-440 (2012) 31-40.
- [134] H. Pines, W.O. Haag, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2847-2852.
- [135] H. Knözinger, *Angew. Chem.* 80 (1968) 778-792.
- [136] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, in: B. Delmon, J.T. Yates (Eds.), *New Solid Acids and Bases. Stud. Surf. Sci. and Catal.*, vol. 51, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 260-267.
- [137] J.R. Jain, C.N. Pillai, *J. Catal.* 9 (1967) 322-330.

-
- [138] P. Canesson, M. Blanchard, J. Catal. 42 (1979) 205-212.
- [139] A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Aroux, Catal. Lett. 43 (1997) 219-228.
- [140] Y. Amenomiya, J. Catal. 12 (1968) 198-206.
- [141] J.C. Balaceanu, J.C. Jungers, Bull. Soc. Chim. Gelg. 60 (1951) 476-511.
- [142] Gy. Onyestyák, Sz. Harnos, D. Kalló, Cat. Comm. 16 (2011) 184-188.
- [143] T. Seki, H. Hattori, Chem. Comm. (2001) 2510-2511.
- [144] T. Seki, H. Kabashima, K. Akutsu, H. Tachikawa, H. Hattori, J. Catal. 204 (2001) 393-401.